

**Einsatzmöglichkeiten der
Superkritischen Flüssigkeitsextraktion
in der Rückstandsanalytik von
Pflanzenschutzmitteln in Böden**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Andrea Koinecke
aus Peine

1. Referent: Priv.-Doz. Dr. R. Kreuzig
2. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir
eingereicht am: 22. April 1999
mündliche Prüfung (Disputation) am: 25. Juni 1999
Druckjahr: 1999

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Koinecke, A.; Kreuzig, R.; Bahadir, M. (1996): Extraktionseffizienz für PSM aus Bodenproben mit dem SFE HP 7680T - Einfluß von Modifiern, Adsorbentien, Elutionsmitteln -, 1. Anwendertreffen Tagungsband - SFE-SFC-ASE -, Verein zur Förderung der wissenschaftlichen Weiterbildung an der Universität - GH Siegen e.V., ISBN: 3-932604-00-8, 25-27.

Koinecke, A.; Kreuzig, R.; Bahadir, M. (1997): Effects of Modifiers, Adsorbents and Solvents in Supercritical Fluid Extraction of selected pesticides in soil. J. Chromatogr. A, **786**, 155-161.

Koinecke, A.; Steinbach, A.; Böttcher, S.; Bahadir, M.; Kreuzig, R.; Siebers, J. (1998): Investigations on pesticide residues in soil and volatilization from wheat under field conditions. The Royal Society of Chemistry & The International Union of Pure and Applied Chemistry, 9th International Congress Pesticide Chemistry - The Food - Environment Challenge, Book of Abstracts, **2** (5-8), 7C-027.

Koinecke, A.; Kreuzig, R.; Bahadir, M. (1998): Extraktionseffizienz von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln aus Bodenproben mittels Superkritischer Flüssigkeitsextraktion. Mitt. a. d. Biol. Bundesanstalt, **357**, 407.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1995 bis Juni 1997 im Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn *Priv.-Doz. Dr. R. Kreuzig* angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Priv.-Doz. Dr. R. Kreuzig* für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, für seine engagierte und fachkundige Betreuung sowie für seine Unterstützung und Förderung in allen Belangen, die zum Fortgang dieser Arbeit beitrugen.

Dem Leiter des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, Herrn *Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir*, möchte ich für seine wohlwollende Förderung sowie für seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft danken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik danke ich herzlich für die kollegiale Zusammenarbeit, die anregenden Diskussionen und die ausgesprochen gute Arbeitsatmosphäre.

Außerdem gebührt mein Dank der Firma Hewlett-Packard Analytik, Deutschland. Aufgrund des von ihr durchgeführten Donationprogrammes und der damit verbundenen Spende des Superkritischen Flüssigkeitsextraktors HP 7680 T wurde die vorliegende Arbeit überhaupt erst ermöglicht.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern und Thomas, die mich während meines Studiums und der Doktorandenzeit geduldig und nach Kräften unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	9
3 Grundlagen der Superkritischen Flüssigkeitsextraktion	11
4 Material und Methoden	17
4.1 Chemikalien, Materialien und Geräte	17
4.1.1 Referenzsubstanzen	17
4.1.2 Radiotracer	18
4.1.3 Reagenzien	19
4.1.3.1 Lösemittel	19
4.1.3.2 Chemikalien	19
4.1.3.3 Trap-Materialien	19
4.1.3.4 Gase	19
4.1.4 Laborgeräte und Materialien	20
4.2 Analysengeräte und analytische Nachweismethoden	21
4.2.1 Superkritischer Flüssigkeitsextraktor	21
4.2.2 Gelpermeationschromatographie	21
4.2.3 Gaschromatographie	22
4.2.4 Radiotracertechnik	23
4.2.4.1 Flüssigszintillationsmessung	23
4.2.4.2 Verbrennungsautomat	24
4.3 Probenmaterial	25
4.3.1 Probenahme	25
4.3.2 Bestimmung von Wassergehalt und Trockenrückstand	26
4.3.3 pH-Wertbestimmung	26
4.3.4 Gehalt an organischem Kohlenstoff	26
4.3.5 Körnungsanalyse	27
4.4 SFE-Methodenentwicklung	27
4.4.1 CO ₂ -Fluß	27
4.4.2 CO ₂ -Dichte und Extraktionsdauer	28
4.4.3 Modifier-Einsatz	28
4.4.4 Extraktionstemperatur	29
4.4.5 Auswirkung des Wassergehaltes	29
4.4.6 Einfluß des Bodentypes	30

4.4.7	Trap- und Elutionsmitteltest	30
4.4.8	Methodenüberprüfung mittels Zusatzversuchen mit radioaktiv-markierten PSM-Wirkstoffen.....	30
4.5	Konventionelle Bodenanalytik	31
4.5.1	Referenzmethode	32
4.5.2	Variation der Referenzmethode	32
4.6	Labor-Batchversuch.....	32
4.6.1	Superkritische Flüssigkeitsextraktion	33
4.6.2	Schüttelextraktion	33
4.6.3	Soxhletextraktion	33
4.6.4	Ermittlung der Bestimmungsgrenze	34
4.7	Freilandversuch	34
4.7.1	Versuchsdurchführung.....	34
4.7.2	Probenahme	35
4.7.3	Probenaufarbeitung.....	35
4.8	Untersuchungen zur Freisetzung nicht-extrahierbarer Rückstände	36
4.8.1	Batchversuche mit ¹⁴ C-markierten PSM-Wirkstoffen.....	36
4.8.1.1	Aufarbeitung mittels Superkritischer Flüssigkeitsextraktion	37
4.8.1.2	Aufarbeitung mittels Schüttelextraktion.....	38
4.8.1.3	Aufarbeitung mittels Soxhletextraktion.....	38
4.8.1.4	Nachextraktion des Bodens	38
4.9	Umweltschutz, Arbeitssicherheit und Abfallentsorgung.....	39
5	Ergebnisse und Diskussion	41
5.1	Entwicklung einer leistungsfähigen SFE-Methode	41
5.1.1	Auswirkungen des CO ₂ -Flusses.....	41
5.1.2	Einfluß von CO ₂ -Dichte und Extraktionsdauer	43
5.1.3	Einsatz von organischen Lösemitteln als Modifier.....	44
5.1.4	Variation der Extraktionstemperatur	48
5.1.5	Auswirkung des Wassergehaltes.....	50
5.1.6	Einfluß des Bodentypes	51
5.1.7	Ergebnisse des Trap- und Elutionsmitteltests	52
5.1.8	Methodenüberprüfung in Zusatzversuchen mit Radiotracern.....	56
5.1.9	Zusammenfassung der SFE-Methodenentwicklung	56
5.2	Ersatz von Dichlormethan in der konventionellen Bodenanalytik	58
5.3	Auswertung des Labor-Batchversuchs mit ECD-detektierbaren PSM-Wirkstoffen	62
5.4	Ergebnisse des Freilandversuchs	64
5.5	Freisetzung nicht-extrahierbarer Rückstände aus Böden	69
5.5.1	Vorversuche mit Atrazin.....	70

5.5.2 Batchversuche mit ^{14}C -markierten PSM-Wirkstoffen	70
6 Zusammenfassung.....	79
7 Literaturverzeichnis.....	83
8 Anhang	93
Lebenslauf.....	105

Abkürzungsverzeichnis

BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
CN	Cyano-modifiziertes Kieselgel
DAD	Diodenarraydetektor
DIOL	Diol-modifiziertes Kieselgel
ECD	⁶³ Ni-Elektroneneinfang-Detektor (electron capture detector)
EPA	U.S. Environmental Protection Agency (Umweltbehörde USA)
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
FFV	Flüssig/Flüssig-Verteilung
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HM	Hydromatrix
HP	Hewlett Packard
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ISTD	Interner Standard
KAS	Kaltaufgabesystem
KF	Kühlfalle
LSC	Flüssig-Szintillationszähler
lsU	lehmiger sandiger Schluff
MIN	Mineralisation
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
MW	Molekularmasse
n	Anzahl der Parallelbestimmungen
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachweisbar
NER	nicht-extrahierbare Rückstände
NK	Neuenkirchen
NPD	stickstoff-/phosphor-selektiver Detektor
NW	Nienwohlde
ODS	Octadecylsilan-modifiziertes Kieselgel
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDF	polychlorierte Dibenzo-p-furane
P _{o/w}	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
PSM	Pflanzenschutzmittel
s	Standardabweichung
SCH	Schüttelextraktion
SD	Sediment
SEE	Seesand
SF	Superkritische Flüssigkeit
SFB	Sonderforschungsbereich
SFE	Superkritische Flüssigkeitsextraktion

SK	Stahlkugeln
SOX	Soxhletextraktion
TS	Trockensubstanz
tU	toniger Schluff
UBA	Umweltbundesamt
uS	schluffiger Sand
UV/VIS	UV-Detektor
WFR	Wiederfindungsrate(n)
WK _{max}	maximale Wasserkapazität
WP	wäßrige Phase

Abkürzungen für Leitsubstanzen und Lösemittel

ADM	Aldimorph
ATZ	Atrazin
CH	Cyclohexan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CTN	Chlorthalonil
DDM	Dodemorph
DEL	Deltamethrin
DFA	Dichlofluanid
DM	Dichlormethan
EA	Ethylacetat
ENS	α -Endosulfan
FEN	Fenvalerat
FPM	Fenpropimorph
HEX	n-Hexan
IPD	Iprodion
LIN	Lindan
MeOH	Methanol
MEV	Mevinphos
MTBE	tert. Butylmethylether
MTC	Metazachlor
PE	Petrolether
PEN	Pendimethalin
PIR	Pirimicarb
PTE	Parathion-ethyl (Parathion)
PTM	Parathion-methyl
TBZ	Terbuthylazin
TDM	Triadimefon
TRI	Triallat
VIN	Vinclozolin

1 Einleitung

Der Ertrag der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion als Hauptnahrungsquelle des Menschen wird durch Krankheiten und Kalamitäten alljährlich gefährdet. Zudem stehen Kulturpflanzen mit zahlreichen Unkräutern in Konkurrenz um Nährstoffe, Wasser und Licht. Dies führt zu ökonomischen Schäden u. a. durch Ertragsminderung oder Erschwerung der Ernte. In der Landwirtschaft sowie im Gemüse- und Obstanbau ist daher der Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel (PSM) ein wichtiger Produktionsfaktor hinsichtlich der Ertragssicherung und einer Verbesserung der Qualität von Erntegütern und Lebensmitteln. Die Verwendung von Herbiziden anstelle der arbeitsintensiven mechanischen Unkrautbekämpfung ist wesentlicher Bestandteil einer kostendeckenden Erzeugung von Nahrungs- und Futtermitteln (BAHADIR 1987, HEITEFUß 1997).

Als PSM werden im Pflanzenschutzgesetz (PFLSCHG, 1998) solche Stoffe bezeichnet, die dazu bestimmt sind, Pflanzen oder Pflanzenerzeugnisse vor Tieren, Pflanzen, Mikroorganismen oder sonstigen Schadorganismen zu schützen. Im Gegensatz zu Düngemitteln, die der Ertragssteigerung dienen, steht bei der Anwendung von PSM die Ertragssicherung im Vordergrund (BLIEFERT, 1995). Ihr Einsatz wird durch das Pflanzenschutzgesetz und die PSM-Anwendungsverordnung (1991) geregelt.

PSM sind in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union (EU) zulassungspflichtig. Die einheitlichen Anforderungen an Unterlagen und Entscheidungskriterien für die verschiedenen Prüfbereiche sind durch die Richtlinie 91/414 EWG (ANONYM, 1991) vorgegeben. In der Bundesrepublik Deutschland ist die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) Zulassungsbehörde für PSM. An dem umfangreichen Prüfverfahren wirken als Einvernehmensbehörden das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) sowie das Umweltbundesamt (UBA) mit. Das BgVV ist hinsichtlich des Schutzes der Gesundheit von Mensch und Tier sowie der Vermeidung gesundheitlicher Schäden durch Belastung des Bodens und das UBA hinsichtlich des Schutzes vor schädlichen Auswirkungen auf den gesamten Naturhaushalt sowie zur Vermeidung von Schäden durch Abfälle von PSM zuständig. Im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens für PSM werden neben Daten zum Verbleib der Wirkstoffe in Boden, Wasser und Luft sowie zu ihrem Metabolismus auch Unterlagen in den Prüfbereichen Identität, physikalisch-chemische und technische Daten, Analysenmethoden (Formulierung- und Rückstandsanalytik), Toxikologie, Rückstandsverhalten, Auswirkungen auf Nichtzielorganismen sowie Wirksamkeit und Phytotoxizität gefordert. Vom Antragsteller sind für jedes Anwendungsgebiet eines PSM die Anwendungsmodalitäten wie Mittel- und Wasseraufwand, Anwendungszeitpunkt und -technik sowie maximale Zahl der Anwendungen anzugeben und der Nachweis der hinreichenden Wirksamkeit zu erbringen. Die Erfüllung dieser Bedingungen ist Voraussetzung für die Bewertung der Unterlagen. Alle einzureichenden Untersuchungen dienen dazu, Gefahren aufzuzeigen und vorzubeugen, daß durch die Anwendung von PSM Gefahren für die Gesundheit

von Mensch und Tier sowie für den Naturhaushalt entstehen. Dabei müssen Auswirkungen im Bereich Naturhaushalt nach dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse vertretbar sein.

PSM werden nach ihren Wirkungsbereichen in unterschiedliche Gruppen unterteilt, von denen die bedeutendsten Gruppen mit den Inlandsabsatzmengen der Jahre 1991-1997 in **Abbildung 1.1** aufgeführt sind. Insgesamt betrachtet blieb der Einsatz von PSM in diesem Zeitraum relativ konstant. Mit durchschnittlich 48 % besitzen die Herbizide den größten Anteil an der Gesamtmenge der angewendeten PSM, gefolgt von den Fungiziden (27 %). Die Zunahme der Gesamtabgabe in den Jahren 1993-1995 geht mit einer Zunahme der Getreideanbauflächen um 303.000 ha einher. Allein 187.000 ha davon entfielen auf Weizen, die pflanzenschutzintensivste Kultur unter den Getreidearten. Die Zunahme ist auch durch den Rückgang des Anteils der fünfjährigen Flächenstillegungen (Dauerbrache) von 411.042 (1992/93) auf 220.701 Hektar (1993/94) zu erklären. Während im Jahre 1994 noch insgesamt 1,6 Millionen Hektar stillgelegt waren, verringerte sich die Fläche 1995 auf 1,47 Millionen Hektar (SCHMIDT, 1998).

Unter Annahme einer gleichmäßigen Wirkstoffverteilung resultierte daraus, umgerechnet auf die landwirtschaftliche Nutzfläche der Bundesrepublik Deutschland (1991 und 1997), eine mittlere jährliche Abgabe an PSM von 2,0 bzw. 1,8 kg Aktivsubstanz/ha (PESTEMER und NORDMEYER, 1990; SCHMIDT, 1999).

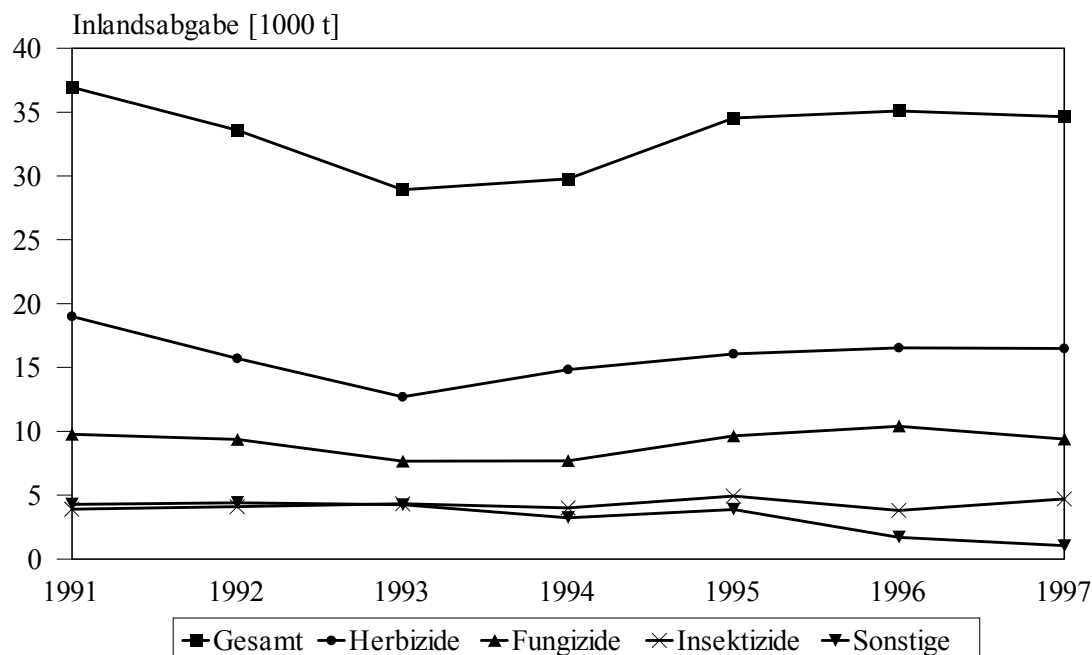


Abbildung 1.1: Inlandsabsatzmengen von PSM in den Jahren 1991-1997

Boden stellt einen wesentlichen natürlichen Lebensraum dar. Aufgrund seiner vielfältigen, für den Menschen bedeutsamen Funktionen, wie z. B. der Erzeugung von Kulturpflanzen zur

Nahrungsmittelproduktion, der Möglichkeiten der Stoffumsetzung und der Erhaltung der Grundwasserqualität durch Filterwirkungen, sind Belastungen dieses Umweltkompartiments zu minimieren. Im Hinblick auf die langfristige Sicherung der Bodenqualität ist eine Erhaltung der im Boden vorhandenen Vielfalt des Edaphon anzustreben.

Die von der Bundesregierung 1985 verabschiedete Bodenschutzkonzeption und das darauf basierende Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) fordern, nachhaltig die Funktionen des Bodens zu sichern oder wiederherzustellen. „Hierzu sind schädliche Bodenveränderungen abzuwehren, der Boden und Altlasten sowie hierdurch verursachte Gewässerverunreinigungen zu sanieren und Vorsorge gegen nachteilige Einwirkungen auf den Boden zu treffen. Bei Einwirkungen auf den Boden sollen Beeinträchtigungen seiner natürlichen Funktionen sowie seiner Funktion als Archiv der Natur- und Kulturgeschichte so weit wie möglich verhindert werden“ (BBODSCHG, 1998).

Die Kontamination des Bodens ist bei der Anwendung von PSM jedoch nicht zu vermeiden. Je nach Art der Anwendung gelangen 30-100 % der Wirkstoffe auf oder in den Boden (FÜHR, 1989) und dieser stellt somit eine bedeutende Senke für die ausgebrachten PSM dar. Beim Einsatz von Herbiziden im Vorauf- oder Nachaufverfahren werden PSM gezielt auf den Boden aufgebracht. Bei Fungizid- oder Insektizideinsatz kann ein Teil der auf den Pflanzenbestand applizierten Wirkstoffe u. a. durch Abdrift unbeabsichtigt auf den Boden gelangen. Nach Niederschlagsereignissen können PSM von den behandelten Pflanzen abgewaschen und ebenfalls in den Boden eingetragen werden. In **Abbildung 1.2** ist das Verhalten von PSM in der Umwelt mit den zahlreichen Abbau- und Fixierungsprozessen dargestellt, die das Rückstandsverhalten von PSM bestimmen. Insbesondere kommt der Sorption an bodeneigene Bestandteile, als physikalisch-chemischer Prozeß, der zu einer Konzentrationsabnahme der Wirkstoffe führt, neben Verflüchtigungs- und Einwaschungsvorgängen eine besondere Bedeutung zu.

Eine Festlegung von Xenobiotika in die Bodenmatrix, insbesondere an Tonmineralen oder Huminstoffen, kann sowohl auf Adsorption als auch auf Inkorporation der Moleküle an bzw. in die Bodenbestandteile beruhen. Dabei werden auch nicht-extrahierbare Rückstände gebildet, die sich mit konventionellen analytischen Methoden in der Regel nicht ohne Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften aus dem Boden extrahieren lassen (FÜHR, 1989).

Beim Abbau von PSM-Wirkstoffen sind sowohl biotische als auch abiotische Prozesse, wie z.B. chemische Hydrolyse oder Photolyse beteiligt. Aus ökochemischer und ökotoxikologischer Sicht ist der mikrobielle Abbau im Boden der entscheidende Prozeß. Er kann bis zur vollständigen Mineralisierung der Wirkstoffe oder zur Bildung von im Boden verwertbaren Produkten führen, die in Huminsäuren und andere natürliche Polymere eingebaut werden (BEITZ, 1989). Der mikrobielle Abbau der PSM erfolgt in erster Linie in der durchwurzelter Krumenzone des Bodens und erfordert meist eine geringere Energie als entsprechende chemische Prozesse. Einen entscheidenden Einfluß auf die jeweiligen Abbaubedingungen haben neben den physiko-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe auch Qualität und Quantität der

bodenbürtigen Biomasse. Bei diesen mikrobiellen Abbauprozessen im Boden entstehen oft Metaboliten, die deutlich polarer sind als die entsprechenden Wirkstoffe. Aufgrund der üblicherweise höheren Wasserlöslichkeit der Metaboliten ist eine erhöhte Gefahr des Eintrags in das Grundwasser gegeben. In den vergangenen Jahren kam es so häufiger zur Überschreitung des Grenzwertes der Trinkwasser-Verordnung (TVO, 1986) von 0,5 µg/L für die Summe von PSM-Wirkstoffen und Hauptmetaboliten (FRIMMEL, 1989).

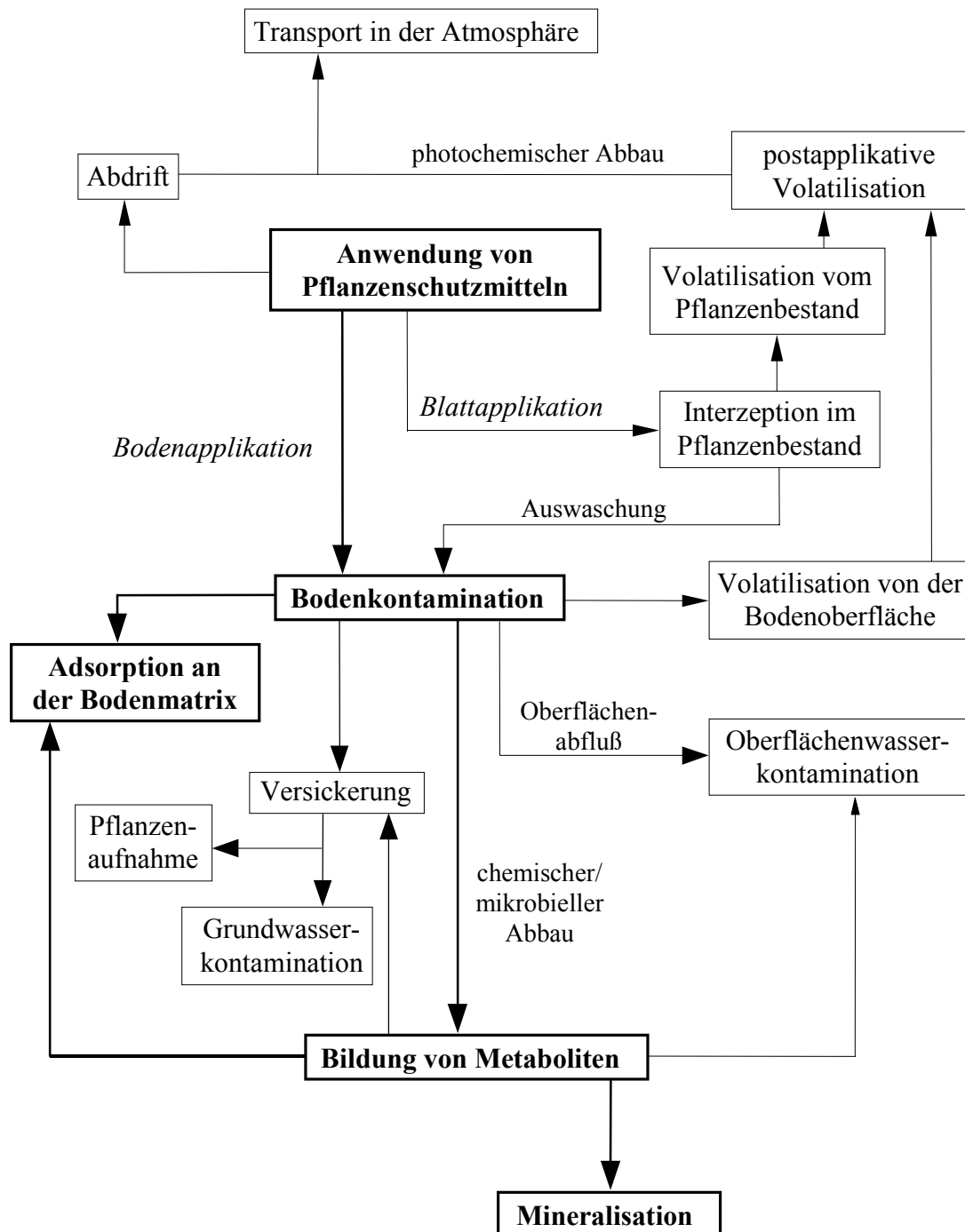


Abbildung 1.2: Das Verhalten von PSM in der Umwelt (KREUZIG, 1998)

Es sind jedoch nicht nur die Rückstandsgehalte von PSM und deren Abbauprodukte im Boden von Bedeutung. Bei einer umfassenden Beurteilung müssen die verschiedenen Umweltkompartimente und die Transportmechanismen zwischen ihnen berücksichtigt werden. Einen Ansatz für eine derartige interdisziplinäre Forschung bildete der Sonderforschungsbereich 179 (SFB 179) „Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“ an der Technischen Universität Braunschweig. Hierbei wurden Untersuchungen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen unter verschiedenen Aspekten durchgeführt und die Ergebnisse in mathematische Modelle eingebunden, die die Vorhersage potentieller Umweltrisiken ermöglichen. Die im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit durchgeführten Experimente wurden in Anlehnung an das SFB-Teilprojekt A15, das mit Rückstandsuntersuchungen von PSM-Wirkstoffen und korrespondierenden Metaboliten in Böden befaßt war, durchgeführt.

Die bei der Applikation von PSM auf die Pflanze bzw. auf oder in den Boden gelangten Wirkstoffe können in der Umwelt verbreitet werden und somit auch in die Nahrungskette gelangen. Die PSM-Analytik ist daher ein wichtiges Teilgebiet der Umweltanalytik.

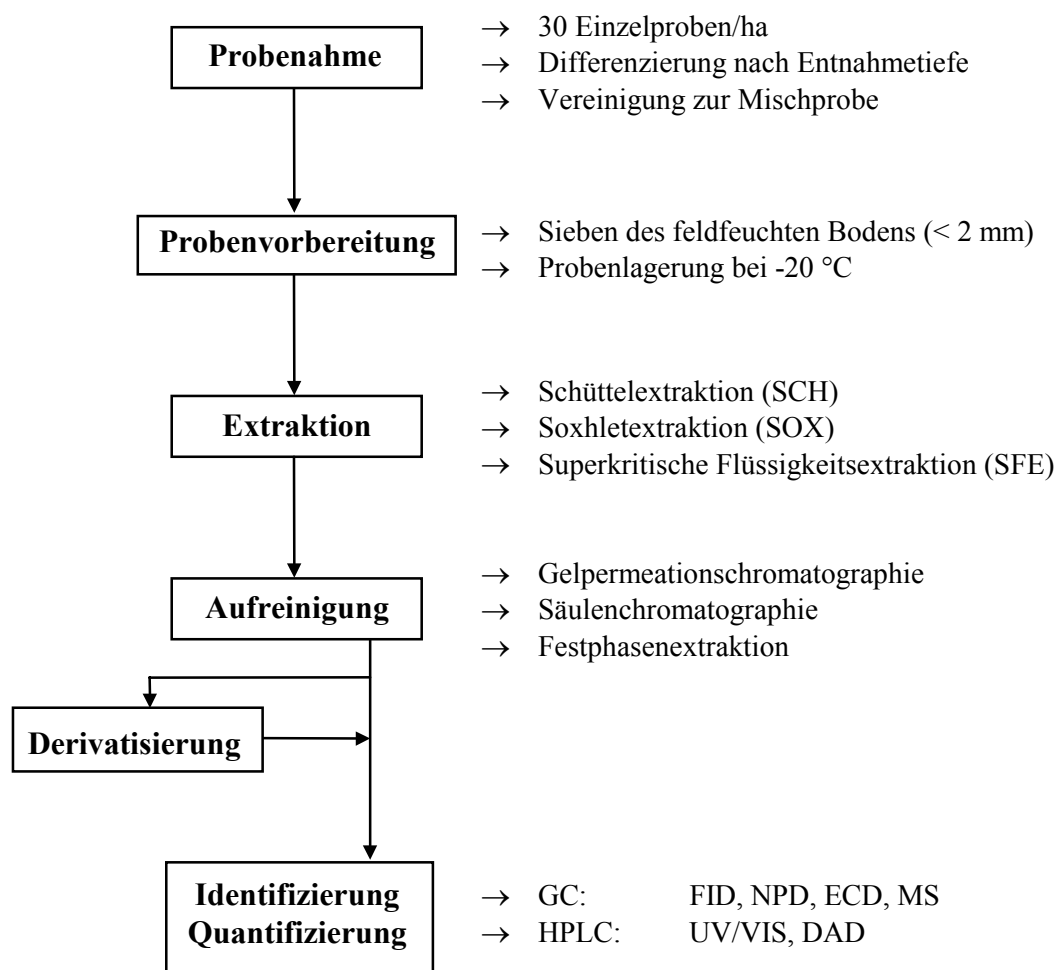


Abbildung 1.3: Schema zur Rückstandsanalytik von PSM-Wirkstoffen in Bodenproben

Abbildung 1.3 zeigt ein allgemeines Ablaufschema für die Rückstandsanalytik von PSM-Wirkstoffen in Böden. Nach der repräsentativen Probenahme werden die feldfeuchten Proben auf < 2 mm gesiebt und dann entweder direkt aufgearbeitet oder zunächst eingelagert. Die Extraktion der PSM-Wirkstoffe aus der Matrix erfolgt mit unterschiedlichen Methoden. Hieran schließt sich die Aufkonzentrierung des Extraktes an, der weiterhin von mitextrahierten Matrixbestandteilen gereinigt werden muß. Meist wird hierbei auf die Säulenchromatographie (SC) oder Gelpermeationschromatographie (GPC) zurückgegriffen. Nach Abschluß dieser Prozeduren liegen gereinigte Extrakte vor, welche der Wirkstoffbestimmung unterzogen werden können. Falls nötig wird an dieser Stelle eine Derivatisierung der Wirkstoffe durchgeführt, die der Steigerung der Meßempfindlichkeit oder der Überführung von Wirkstoffen in leichter flüchtige und damit gaschromatographisch bestimmbare Verbindungen dient. Abschließend wird die analytische Bestimmung vorgenommen. Diese Bestimmung kann auf unterschiedliche Arten durchgeführt werden. Es wird hierbei zwischen spektrometrischen Verfahren, chromatographischen Trennverfahren sowie sonstigen chemischen, elektrochemischen und biologischen Methoden unterschieden.

Nach diesem allgemeinen Schema sind eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zur Bestimmung von PSM-Wirkstoffen aufgebaut, die eine weit verbreitete Anwendung in den Gebieten der Rückstands- und Umweltanalytik finden. Häufig sind dies Methoden zur Bestimmung einzelner Wirkstoffe. Um aber auch mehrere Wirkstoffe simultan bestimmen zu können, wurden rückstandsanalytische Multimethoden entwickelt (SPECHT und TILLKES, 1985; STEINWANDTER, 1989). Mit diesen Multimethoden wird der Arbeits- und Zeitaufwand zum Nachweis von PSM erheblich reduziert, und die Kosten der Analysen werden minimiert. Viele dieser Methoden wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in einer Methodensammlung zusammengefaßt herausgegeben (DFG, 1991a).

In einer Vielzahl der Methoden werden Lösemittel verwendet, die ein gesundheitsgefährdendes Potential und problematische ökotoxikologische Eigenschaften aufweisen, und die somit die Gesundheit der damit arbeitenden Personen gefährden können. Obwohl im Vergleich zur großtechnischen industriellen Produktion in rückstandsanalytischen Laboratorien geringere Lösemittelvolumina eingesetzt werden, ist auch hier eine Arbeitsplatzbelastung nicht auszuschließen. Die Analysenmethoden werden daher ständig den aktuellen wissenschaftlichen und sicherheitstechnischen Erkenntnissen angepaßt. So wurde schon in der Vergangenheit das krebserregende Benzol gegen das weniger toxische Toluol ausgetauscht und auch das häufig in spurenanalytischen Methoden eingesetzte Chloroform durch Dichlormethan ersetzt. Diese Substitution wurde aus toxikologischen Erwägungen vollzogen.

In vielen Methoden der Rückstandsanalytik werden infolge ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften chlorierte Lösemittel zum einen als Extraktionsmittel in der Probenaufbereitung und zum anderen als Elutionsmittel in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und der Säulenchromatographie eingesetzt. Die Bedenken gegen die Verwendung chlorierter Lösemittel sind in den letzten Jahren gestiegen. Aufgrund ihrer für Mensch

und Umwelt schädlichen Eigenschaften wie dem Verdacht auf krebserzeugendes Potential, ihrer hohen Persistenz und schlechten Abbaubarkeit wird daher angestrebt, weitestgehend auf ihre Verwendung zu verzichten.

Eine Vielzahl der Standardmethoden der Rückstandsanalytik wurde daher in Hinblick auf den Ersatz von chlorierten Lösemitteln überarbeitet. Neben ANDERSON und PÅLSHEDEN (1991) und STEINWANDTER *et al.* (1992a, 1992b) wurde die Substitution von Dichlormethan auch in Methoden von KOINECKE *et al.* (1994) sowie SPECHT *et al.* (1995) vollzogen.

Eine vielversprechende Alternative zur Lösemittlextraktion ist die Extraktion mit überkritischen Flüssigkeiten. Bei der Superkritischen Flüssigkeitsextraktion (SFE) wird als Extraktionsmittel ein sich im überkritischen Zustand befindliches Fluid eingesetzt. In diesem überkritischen Zustand sind Extraktionsmittel, wie z. B. Kohlenstoffdioxid (CO₂), mit einem herkömmlichen organischen Lösemittel zu vergleichen. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist vor allem die Verwendung von weniger toxischen und zudem preisgünstigeren Solventien. Ein weiterer Vorteil ist die einfache und kostengünstige Entsorgung des Extraktionsmittels. Die Extraktion verläuft schnell und effektiv, ist wenig zeit- und arbeitsaufwendig und zudem eine sehr gut handzuhabende Methode (CHESTER *et al.*, 1996). In der Vergangenheit wurden schon einige Methoden zur Extraktion von Xenobiotika in Lebensmitteln und in der Umwelt entwickelt. Eine Vielzahl dieser Methoden befaßt sich mit der Extraktion von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (HAWTHORNE und MILLER, 1994; LEVY, 1994; GERE, 1994a; FRIEDRICH *et al.*, 1995; PLATE und GIERBERG, 1996). Daneben wurden auch Methoden zur Extraktion von polychlorierten Biphenylen (HAWTHORNE und MILLER, 1987; HAWTHORNE *et al.*, 1989; MORSELLI *et al.*, 1995) oder polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und -furanen (ALEXANDROU *et al.*, 1992; DOLEZAL *et al.*, 1995; VAN BAVEL *et al.*, 1996) entwickelt. Verfahren zur Extraktion von anderen Wirkstoffgruppen wurden u. a. für Triazine (JANDA *et al.*, 1989; VAN DER VELDE *et al.*, 1994) und Carbamate (HOWARD *et al.*, 1993; MURUGAVERL *et al.*, 1993) entwickelt. In dem weiten Feld der Extraktion von PSM-Wirkstoffen besteht noch Forschungsbedarf. Mit Ausnahme der von LEHOTAY und ELLER (1995) entwickelten Multimethode existieren nur wenige Methoden, die mehrere Wirkstoffe zusammen mit ihren Metaboliten erfassen.

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Einsatzmöglichkeit der Superkritischen Flüssigkeitsextraktion (SFE) in der Analytik von PSM in Böden herauszuarbeiten. Hierbei galt es, eine leistungsfähige Methode zu entwickeln, mit der ausgewählte PSM-Wirkstoffe erschöpfend extrahiert werden können.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Leitchemikalien für Zusatz- und Freilandversuche war, eine für das gesamte Spektrum der PSM repräsentative Auswahl zu treffen. Dabei stand u.a. die Häufigkeit ihrer Anwendung im Vordergrund. Ebenso sollten unter den gewählten Wirkstoffen diejenigen vertreten sein, bei denen in Lebensmittelmonitoring-Untersuchungen häufig Überschreitungen der Höchstmenge festgestellt wurden. Als weiteres Auswahlkriterium sollten diese PSM-Wirkstoffe kapillargaschromatographisch unter Einsatz von ^{63}Ni -Elektroneneinfangdetektor (ECD) und stickstoff-, phosphorselektivem Detektor (NPD) eindeutig nachweisbar sein. Hierdurch sollte sichergestellt werden, daß sich der instrumentelle Geräteeinsatz für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht zu umfangreich gestaltete.

Bislang waren in der Rückstandsanalytik von PSM in Böden Schüttel- und Soxhletextraktion die am weitesten verbreiteten Methoden. Daneben ist die Extraktion mit überkritischem CO_2 ebenfalls eine erfolgversprechende Extraktionstechnik. Unter Verwendung des ausgewählten Wirkstoffspektrums sollte daher die Extraktionseffizienz der SFE bezüglich Bodenproben getestet werden.

Dabei waren vier Aspekte zu verfolgen. Im Hauptabschnitt der vorliegenden Arbeit, sollte unter Variation zahlreicher Geräteparameter und der Variation von Modifiern, Trap-Adsorbentien und Elutionsmitteln, eine leistungsfähige SFE-Methode entwickelt werden. Die Extraktionseffizienz dieser Methode sollte anschließend mittels einer detaillierten Bilanz aller Extraktionsschritte unter Zuhilfenahme von Radiotracerexperimenten überprüft werden.

Unter ökochemischen und ökotoxikologischen Gesichtspunkten war es für einen Methodenvergleich mit der SFE notwendig, die konventionellen Extraktionstechniken zu überarbeiten. Hierbei war es das Ziel, weitgehend auf die Verwendung von chlorierten organischen Lösemitteln zu verzichten. Im zweiten Abschnitt der Arbeit galt es daher, in Anlehnung an die Untersuchungen von KOINECKE *et al.* (1994), die den Ersatz von Dichlormethan in Methoden zur Analytik von Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft vollzogen, alternative Lösemittelextraktionen ebenfalls in der Analytik von Böden zu testen.

Im Anschluß an die Erarbeitung der Extraktionsmethoden sollten im dritten Abschnitt vergleichende Untersuchungen bezüglich Extraktionseffizienz der SFE und der konventionellen Methoden durchgeführt werden. Dieser Vergleich sollte zum einen an Zusatzversuchen und zum anderen an gewachsenen Proben aus Laborbatch-Versuchen und Freilandexperimenten vollzogen und hiermit die Eignung der SFE in der Analytik von Bodenproben herausgearbeitet werden.

Im vierten und letzten Abschnitt sollte die SFE bezüglich ihrer Eignung zur Freisetzung von nicht-extrahierbaren Rückständen getestet werden. Hierbei galt es, in erster Linie zu überprüfen, ob durch den Einsatz von überkritischem CO₂ und Modifier im Vergleich zu konventionellen Lösungsmittel-Methoden eine verbesserte Freisetzung von nicht-extrahierbaren Rückständen erzielt werden kann.

3 Grundlagen der Superkritischen Flüssigkeitsextraktion

Als das Verschwinden der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Gas und damit die Existenz des überkritischen Zustands im Jahre 1822 von Cagniard de la Tour erstmals beobachtet wurde, waren die weitreichenden Anwendungsmöglichkeiten dieser Entdeckung noch nicht abzusehen. Der überkritische Zustand wird oberhalb eines für jede Substanz charakteristischen Druck-Temperatur-Paares (kritischer Punkt) erreicht (**Abbildung 3.1**). Die thermodynamische Theorie, die sich hinter dieser Beobachtung verbirgt, wurde in den Jahren bis 1880 im wesentlichen von Andrews, Thompson, Maxwell und van der Waals (VAN DER WAALS, 1881) entwickelt. Oberhalb des kritischen Punktes, der durch die kritische Temperatur und den kritischen Druck charakterisiert wird, kann durch isobare Temperatur- bzw. isotherme Druckänderung das Zweiphasengebiet nicht mehr erreicht werden. Durch Druck- oder Temperaturänderung wird die Dichte der überkritischen Phase von gasähnlich bis flüssigkeitsähnlich variiert. Eine beträchtliche Lösefähigkeit wird daher für überkritische Flüssigkeiten (SF) erwartet, die hohe, den Flüssigkeiten nahekommende Dichten, aufweisen.

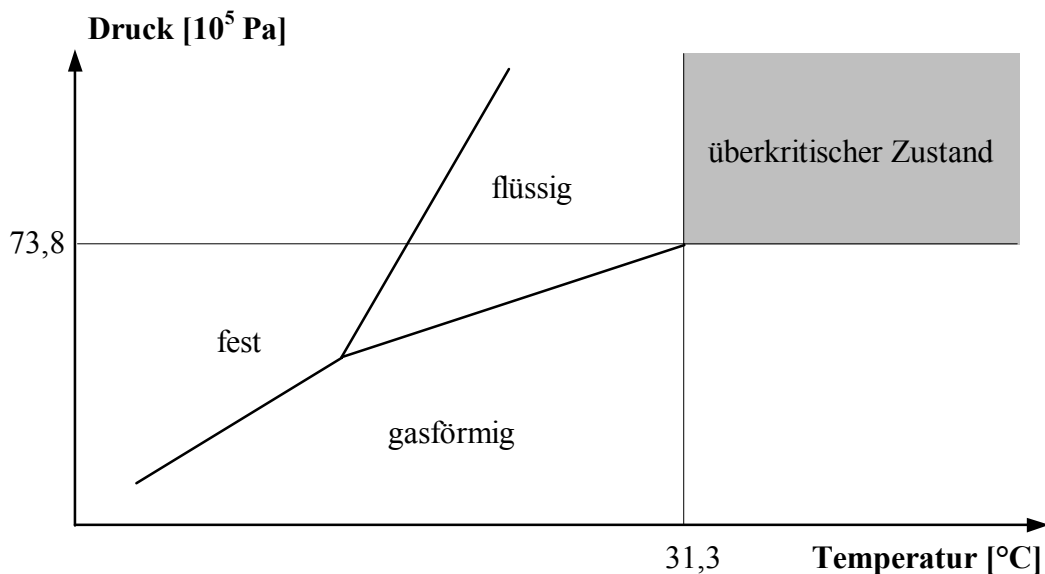


Abbildung 3.1: Zustandsdiagramm von CO₂

1879 wurde bereits über die Löslichkeiten von Metallsalzen sowie Schwefel, Chlorophyll und Anilinfarbstoffen in überkritischen Medien berichtet (HANNAY und HOGARTH, 1879). Die Autoren stellten fest, daß die Löslichkeiten dieser Stoffe unterhalb des kritischen Punktes geringer waren als oberhalb. Die allgemeine Akzeptanz von Erklärungsansätzen für Lösungen in überkritischen „Gasen“ ließ eine gewisse Zeit auf sich warten, war aber mit den detaillierten Untersuchungen von CENTNERSZWER (1903) nicht mehr abzuweisen.

Die praktische Anwendung überkritischer Medien zu Extraktionszwecken gewann immer mehr an Bedeutung. Ein Grund dafür ist, daß sich die Lösefähigkeit durch Variation von Temperatur und Druck leicht beeinflussen läßt. Die Abtrennung von gelösten Stoffen kann somit durch Erhöhung der Temperatur wie auch durch Verringerung des Druckes erfolgen. **Tabelle 3.1** enthält Kenndaten für Gase, Flüssigkeiten und überkritische Medien. Die dort aufgeführten Daten für die Dichte (ρ), Viskosität (η) und Diffusionskoeffizienten (D) entsprechen denen, die unter typischen Arbeitsbedingungen in der Chromatographie gefunden werden. Überkritische Medien ähneln in ihrer Dichte den Flüssigkeiten und in ihrer Viskosität den Gasen, während ihr Diffusionskoeffizient eine Mittelstellung einnimmt. Hieraus lassen sich folgende Vorteile ableiten: Zum einen sind überkritische Medien aufgrund der hohen Dichte zu starken intermolekularen Wechselwirkungen fähig, zum anderen begünstigt der relativ hohe Diffusionskoeffizient Transportvorgänge in die Probenmatrix und liefert somit effektive Extraktionsprozesse.

Tabelle 3.1: Kenndaten für Gase, Flüssigkeiten und überkritische Medien (WENCLAWIAK, 1992)

	gasförmig	flüssig	überkritisch
Dichte [g/cm^3]	10^{-3}	1	0,2-0,8
Viskosität [$\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s})$]	10^{-4}	10^{-2}	10^{-4}
Diffusionskoeffizient [cm^2/s]	10^{-1}	10^{-6}	10^{-3}

Mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Entcoffeinierung von Kaffee mittels CO_2 gelang auch der Durchbruch aus wirtschaftlicher Sicht (LEE UND MARKIDES, 1990). CO_2 wird häufig, vor allem in der Lebensmittelindustrie, als Extraktionsmittel eingesetzt. Anwendungen sind u. a. in der Extraktion von Speiseöl aus Sojabohnen und Sonnenblumen sowie der Entfernung von Bitterstoffen aus Hopfen oder der Extraktion von Gewürzen zu finden.

Hierzu hat neben den günstigen kritischen Daten, die in **Tabelle 3.2** aufgeführt sind, auch die physiologische Unbedenklichkeit des CO_2 beigetragen. Seine kritische Temperatur (T_c) und sein kritischer Druck (p_c) sind im Vergleich zu anderen Substanzen wie Ammoniak (NH_3) oder Wasser sehr niedrig und ermöglichen somit auch eine unkomplizierte Handhabung des Stoffes. Zusätzlich kommen seine Unbrennbarkeit und sein geringes toxisches Potential dem Einsatz als Extraktionsmittel zu Gute. Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Entsorgung der zur Extraktion verwendeten Lösemittel. CO_2 kann direkt an die Atmosphäre abgegeben werden, wohingegen andere Extraktionsmittel kostenaufwendig entsorgt werden müssen. Der Transport der zu extrahierenden Probenkomponenten aus der Matrix heraus erfolgt durch Diffusion. Aus **Tabelle 3.1** wird deutlich, daß die Diffusionskoeffizienten überkritischer Fluide bis zu 1000 Mal höher sind als die von Flüssigkeiten. Dadurch kann der Einsatz überkriti-

scher Fluide als Extraktionsmittel die Extraktionszeiten um den Faktor 5-100 verkürzen. Da mit einer Temperaturanhebung gleichzeitig eine Erhöhung der Diffusionskoeffizienten einhergeht, kann auch hiermit die Extraktionszeit verkürzt werden. Wird die Extraktionstemperatur gesteigert, so muß auch der Druck erhöht werden, um die gewünschte Lösefähigkeit für die Probenkomponenten aufrecht zu erhalten. Die maximale Extraktionstemperatur ist daher vom maximalen Druck des einzusetzenden Fluidextraktors und von der thermischen Stabilität der zu extrahierenden Analyten abhängig.

Tabelle 3.2: Kritische Daten von überkritischen Flüssigkeiten (WEAST, 1974)

Substanz	T_c [°C]	p_c [10^5 Pa]	ρ_c [g/cm ³]
CO ₂	31,3	73,8	0,47
N ₂ O	36,5	73,4	0,45
NH ₃	132,5	114,0	0,24
Ethan	32,2	48,8	0,20
CCl ₂ F ₂	111,5	40,7	0,56
CHClF ₂	96,1	49,7	0,52
H ₂ O	374,2	221,1	0,32

Die Fähigkeit, Analyten aus der Matrix zu entfernen, hängt in erster Linie von der Löslichkeit der Analyten im Extraktionsmittel, den Analyt-Matrix-Wechselwirkungen, der Position der Analyten in der Matrix und der Porosität der Matrix ab (TAYLOR, 1995). Die Kenntnis über die Löslichkeit des Analyten im Extraktionsmittel reicht aber nicht aus, um eine effektive Extraktion zu gewährleisten. Coffein z. B. ist in CO₂ löslich, die SFE ist aber nicht in der Lage, Coffein aus getrockneten Kaffeebohnen zu extrahieren. Für eine effektive Nutzung der SFE ist es also notwendig, so viele Informationen wie möglich sowohl über die Analyten als auch über die verwendete Matrix zu besitzen.

Die Morphologie der Matrix spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Additive werden aus polymeren Pulvern effektiver extrahiert als von polymeren Filmen. Im allgemeinen gilt: je kleiner die Partikelgröße, desto schneller und vollständiger ist die Extraktion. Dieses gilt aufgrund der kürzeren internen Diffusionswege, die das Extraktionsmittel durchlaufen muß (bedingt durch die größere Oberfläche), um die Analyten aufzunehmen.

In **Abbildung 3.2** ist der schematische Ablauf einer Extraktion mit superkritischem CO₂ dargestellt. Eine Extraktion kann in drei Abschnitte eingeteilt werden. Im ersten Abschnitt, der **Extraktion**, wird die in der Extraktionskammer befindliche Probe vom Extraktionsmittel (CO₂ und ggf. Modifier) durchströmt und die Analyten werden herausgelöst. Die superkritische Flüssigkeit, welche die extrahierten Komponenten enthält, wird im zweiten Abschnitt, der **Anreicherung**, zur Festphasen-Falle (Trap) weitergeleitet. Hierbei wird das CO₂ in einem druckgesteuerten Restriktor (Nozzle) entspannt, entweicht gasförmig und die Analyten wer-

den am Trap-Material adsorbiert. Im dritten Schritt, der **Elution**, desorbiert das flüssige Elutionsmittel die Komponenten von der Trap und transportiert diese in das Probengläschen.

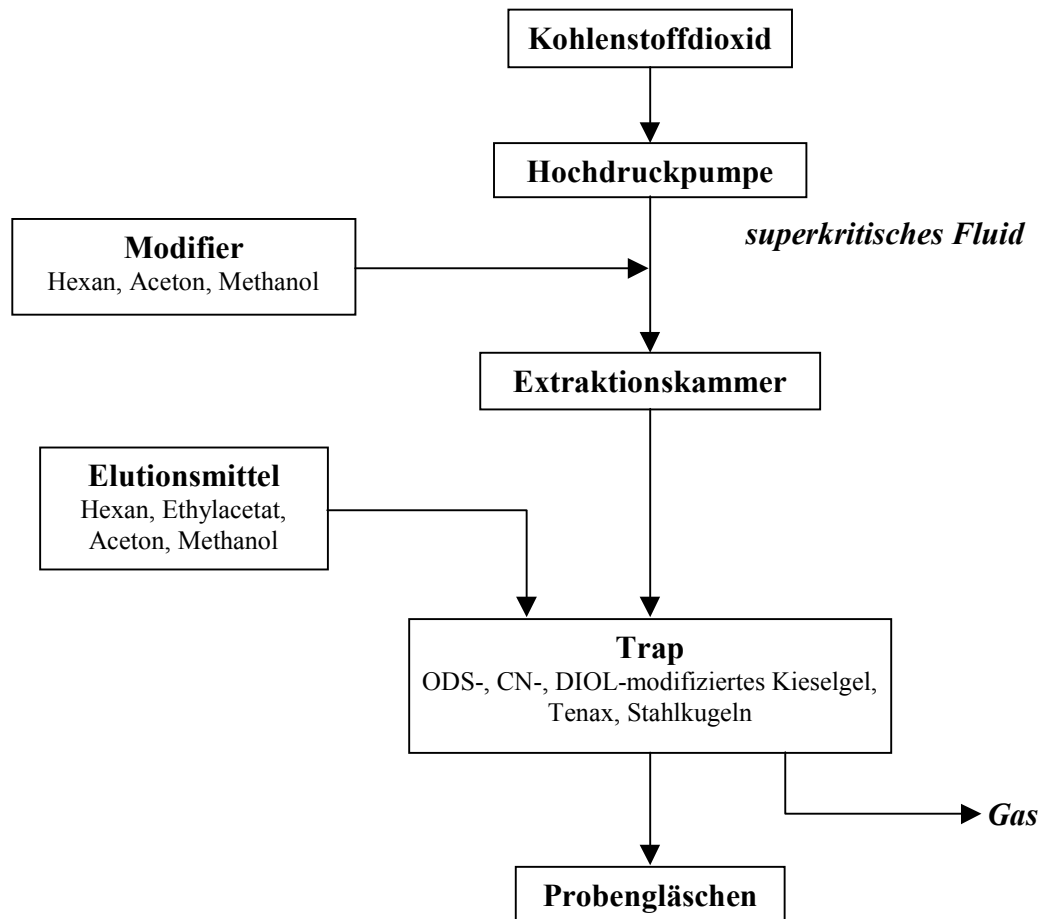


Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf der SFE mit CO₂ und Modifier

Neben dem Anreichern der extrahierten Substanzen an einer Festphase besteht auch die Möglichkeit der Sammlung direkt in Lösemittel. Diese Technik bringt aber vor allem bei der Extraktion von leichtflüchtigen Substanzen Probleme mit sich. Die Analyten werden in diesem Fall aufgrund der Expansion im Entspannungsprozeß aus dem Lösemittel wieder ausgetrieben und stehen einer anschließenden analytischen Bestimmung nicht zur Verfügung. Die unterschiedlichen Sammelmechanismen sind gerätespezifisch.

Praktische Durchführung einer Extraktion

Der zu extrahierende Boden wird mit Hilfe eines Spezialtrichters in die Extraktionshülsen aus Edelstahl (Thimbles) gefüllt. Diese besitzen ein Fassungsvermögen von 7 mL, woraus eine maximale Einwaage von 10 g Boden resultiert. An jedem Ende der Thimbles befinden sich

Verschlußkappen mit porösen Fritten, die bei geschlossener Extraktionskammer die Probe innerhalb des Gefäßes halten und eine hochdruckbeständige Dichtung bilden. Die Extraktionshülsen werden zur Extraktion in das Probenkarussell des Gerätes gestellt. Dieses hat ein maximales Fassungsvermögen von acht Proben. Zur Extraktion wird die Extraktionshülse mit einem Lift in die Extraktionskammer eingeführt, wo sie von unten mit dem Extraktionsmittel durchströmt wird.

Das flüssige CO₂ wird aus der Gasflasche gefördert und in der Hochdruckpumpe auf maximal $3,95 \cdot 10^7$ Pa verdichtet. Um eine konstante Arbeitstemperatur von 5 °C zu gewährleisten, wird der Pumpenkopf ständig mit technischem CO₂ gekühlt. Das verdichtete Gas wird, um es in den superkritischen Zustand zu überführen, vor dem Eintritt in die Extraktionskammer erwärmt.

Die Extraktion wird vorzugsweise in zwei Teilschritten, der statischen und der dynamischen Extraktion, durchgeführt. Während der **statischen Extraktion** wird die Extraktionshülse einmal mit CO₂ gefüllt und für einen definierten Zeitraum unter den gewählten Extraktionsbedingungen belassen. Dadurch wird im Probengefäß ein Gleichgewicht zwischen Probe und Extraktionsmittel eingestellt, und die Analytkonzentration im CO₂ steigt bis zur maximalen Sättigung an.

Während der **dynamischen Extraktion** wird die Extraktionshülse vom Extraktionsmittel mit konstantem Fluß durchströmt. Hierdurch werden die Analyten aus dem Probengefäß herausgespült. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Probenkomponenten stellt sich laufend ein neues Verteilungsgleichgewicht zwischen der Probenmatrix und dem Extraktionsmittel ein.

Im Anschluß an den Extraktionsvorgang passiert das Extraktionsmittel einen druckkontrollierten variablen Restriktor (Nozzle). Der plötzliche Abfall an der Nozzle auf Atmosphärendruck ändert den Aggregatzustand des CO₂ von überkritisch zu gasförmig. Das Gas wird durch einen Auslaß in ein an die Abluft angeschlossenes Abfallgefäß geleitet. Während des Entspannungsvorgangs sinkt die Dichte des CO₂ und die extrahierten Komponenten fallen aus. Sie werden auf dem Trap-Material (Stahlkugeln, modifiziertes Kieselgel, ODS oder Tenax) adsorbiert. Dort werden die Analyten über eine große Oberfläche verteilt.

Die so in der Trap angereicherten Analyten werden mit einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch eluiert und in einem Probengläschen aufgenommen. Aufgrund der relativ hohen Volumenschwankungen während der Elution ($\pm 30\%$) wird den Probengläschen (Vials) ein interner Standard zugesetzt. Hierdurch ist eine genaue Berechnung der Analytkonzentration gewährleistet. Im Anschluß an die Elution wird die Trap gründlich mit zwei verschiedenen Lösemitteln nachgespült. Hierdurch werden eventuell auf dem Material verbliebene Analytrückstände entfernt. Die so erhaltenen Extrakte werden dann direkt der gaschromatographischen Bestimmung zugeführt.

4 Material und Methoden

4.1 Chemikalien, Materialien und Geräte

4.1.1 Referenzsubstanzen

Für die Durchführung der Zusatzversuche, Batchversuche und Versuche mit gewachsenen Rückständen wurden die in **Tabelle 4.1** aufgeführten PSM-Wirkstoffe ausgewählt. Sie sind eine repräsentative Auswahl aus verschiedenen chemischen Substanzklassen der Herbizide, Insektizide und Fungizide. Die Strukturformeln, Molekulargewichte und IUPAC-Namen sind in **Tabelle 8.1** (Anhang) aufgeführt.

Tabelle 4.1: Ausgewählte PSM-Wirkstoffe mit chemischer Gruppenzugehörigkeit

Wirkstoff	Abk.	Klasse	Gruppe
Atrazin	ATZ	H	Triazin
Chlorthalonil	CTN	F	Nitril
Deltamethrin	DEL	I	synthetisches Pyrethroid
Dichlofluanid	DFA	F	Phthalimid
α -Endosulfan	ENS	I	Sulfidester eines chlorierten Diols
Fenpropimorph	FPM	F	Morpholin-Derivat
Fenvalerat	FEN	I	synthetisches Pyrethroid
Iprodion	IPD	F	Imidazolidin
Lindan	LIN	I	chlorierter Kohlenwasserstoff
Metazachlor	MTC	H	Chloracetanilid
Mevinphos	MEV	I	Phosphorsäureester
Parathion	PTE	I	Thio-Phosphorsäureester
Parathion-methyl	PTM	I	Thio-Phosphorsäureester
Pendimethalin	PEN	H	Anilin-Derivat
Pirimicarb	PIR	I	Carbamat
Terbuthylazin	TBZ	H	Chlor-Triazin
Triadimefon	TDM	F	Triazol-Derivat
Triallat	TRI	H	Thio-Carbamat
Vinclozolin	VIN	F	Oxazolidin-Derivat

I = Insektizid, F = Fungizid, H = Herbizid

Alle Wirkstoffe stammten von der Fa. Riedel-de Häen und besaßen die Reinheit zur Rückstandsanalytik.

Als interne Standards wurden Dodemorph (DDM) für Messungen mittels GC/NPD und Hexabrombenzol (HBB) für Messungen mit GC/ECD verwendet.

Herstellung der Referenz- und Arbeitsstandards

Jeweils 10 mg ($\pm 0,1$ mg) der Referenzchemikalien wurden in einem 10 mL Meßkolben in Methanol oder Hexan gelöst. Die Lagerung dieser Urstandardlösungen der Konzentration 1000 ng/ μ L erfolgte maximal ein Jahr bei -20 °C im Dunkeln. Hieraus wurden dann folgende vier Mischstandards in den Konzentrationen 1, 10 und 100 ng/ μ L hergestellt:

Mischstandard D1

α -Endosulfan, Chlorthalonil, Deltamethrin, Dichlofluanid, Fenvalerat, Lindan, Metazachlor, Parathion, Pendimethalin, Triadimefon, Triallat und Vinclozolin.

Mischstandard D2

Fenpropimorph, Iprodion, Mevinphos, Parathion, Pendimethalin, Pirimicarb, Terbutylazin und Triallat.

Mischstandard D3

Deltamethrin, Fenvalerat, Lindan, Parathion und Triallat.

Mischstandard D4

Fenpropimorph, Parathion, Parathion-methyl und Pirimicarb.

Anhand dieser Mischstandards, die auch als Dotierstandards verwendet wurden, sind durch Verdünnen Arbeits- und Kalibrierstandards in den Konzentrationen 0,05 ng/ μ L - 5 ng/ μ L hergestellt worden. Diese Standards enthielten jeweils internen Standard (1 ng/ μ L). Hierbei wurde Hexabrombenzol für die Mischstandards D1 und D3 sowie Dodemorph für die Mischstandards D2 und D4 verwendet. Diese Standards wurden bei zwischenzeitlicher Lagerung bei 4 °C im Dunkeln maximal ein Jahr eingesetzt.

4.1.2 Radiotracer

Die in **Tabelle 4.2** aufgeführten PSM-Wirkstoffe wurden für die Untersuchungen mit radioaktiv markierten Substanzen verwendet. Aus diesen konzentrierten Standards wurden durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösemittel Arbeitsstandards hergestellt. Diese wurden dann sowohl für die Zusatz- als auch für die Batchversuche zum Dotieren verwendet.

Tabelle 4.2: Radioaktiv markierte PSM-Wirkstoffe

Wirkstoff	radiochem. Reinheit	spez. Aktivität [MBq/mg]	Firma
$^{14}\text{C-cis-ADM}$	$\geq 98 \%$	3,7	Fahlberg-List
$^{14}\text{C-trans-ADM}$	$\geq 98 \%$	3,7	Fahlberg-List
$^{14}\text{C-ATZ}$	$\geq 98 \%$	3,1	Sigma Chemikalien
$^{14}\text{C-FPM-hydrochlorid}$	99,4 %	2,1	BASF

4.1.3 Reagenzien

4.1.3.1 Lösemittel

Aceton, Cyclohexan, Dichlormethan, Ethylacetat, Hexan, Petrolether, tert. Butylmethylether und Methanol wiesen als verwendete Lösemittel den Reinheitsgrad zur Rückstandsanalytik auf und wurden von der Fa. J. T. Baker bezogen.

4.1.3.2 Chemikalien

Es wurden die in **Tabelle 4.3** aufgeführten Chemikalien verwendet.

Tabelle 4.3: Verwendete Chemikalien

Substanz	Firma
Kaliumhydroxid z. A.	Merck
Natriumchlorid z. A.	Merck
Natriumsulfat (wasserfrei) z. A.	Merck
Seesand (geglüht) z. A.	Merck
Hydromatrix	Suppelco

4.1.3.3 Trap-Materialien

Als Trap-Materialien für die SFE wurden Stahlkugeln (SK), Cyano- (CN), Diol- (DIOL) und Octadecylsilan-modifiziertes Kieselgel (ODS) sowie Tenax (TNX) eingesetzt. Es wurden zum einen fertig gepackte Traps der Fa. Hewlett Packard (HP) und zum anderen selbst gepackte Traps verwendet. Zum Packen der Traps wurde das jeweilige Trap-Material mit Hilfe eines Spezialtrichters (Zubehörteil des Selbstpack-Kits) in das Trapgehäuse gefüllt und mit einer Membrandichtung verschlossen.

4.1.3.4 Gase

Die für die GC, SFE und TLC benötigten Gase sind in **Tabelle 4.4** aufgeführt.

Tabelle 4.4: Gase für GC, SFE und TLC

Gas	Firma
CO ₂ technisch	Linde
CO ₂ 4.5	Linde
Wasserstoff 5.0	Linde
Stickstoff 5.0	Linde
Helium 4.6	Linde
Synthetische Luft	Linde
Argon-Methan (90:10)	Messer Griesheim

4.1.4 Laborgeräte und Materialien

ANALYSENSIEB: Maschenweite 2 mm nach DIN 4188 (Fa. Retsch)

FALTENFILTER: Filter Nr. 595½, 125 mm (Fa. Schleicher & Schuell)

GLASGERÄTE: Alle Glasgeräte wurden gründlich mit Detergentienlösung bei 95 °C (Meßzylinder, Meßkolben und Meßpipetten bei 30 °C) gereinigt und anschließend mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Unmittelbar vor Gebrauch wurden sie zusätzlich mit Aceton gespült.

HORIZONTALSCHÜTTLER: GFL Typ 3020 (Gesellschaft für Labortechnik)

INKUBATOR: BK-600 (Fa. Heraeus Instruments)

MEMBRANFILTER: Chromafil®-Einmalfilter mit PTFE-Membran (Porendurchmesser 45 µm), Typ 0-45/15 organisch (Fa. Machery-Nagel)

VAKUUMROTATIONSVERDAMPFER: Büchi RE 111 mit Büchi B-160 Vacobox und Wasserbad (Fa. Büchi)

RUNDFILTER: Filter Nr. 595, Ø 110 mm (Fa. Schleicher & Schuell)

SILANISIERTE GLASWOLLE (Fa. Merck)

ULTRASCHALLBAD: Sonorex RK 512 S (Fa. Bandelin Elektronik)

WAAGEN: Präzisionswaage LAB-Plus und Elektronische Halb-Mikrowaage R 160 P (Fa. Sartorius)

ZENTRIFUGE: Megafuge 1.0 (Fa. Heraeus Sepatech)

4.2 Analysengeräte und analytische Nachweismethoden

4.2.1 Superkritischer Flüssigkeitsextraktor

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten SFE-Gerät handelt es sich um das rechnergesteuerte Modell HP 7680T der Firma Hewlett Packard. Das Gerät ist mit einer zusätzlichen quarternären Pumpe (HP 1050) zur Dosierung des Modifiers ausgestattet. Als Extraktionsfluid wurde CO₂ (4.5) eingesetzt.

4.2.2 Gelpermeationschromatographie

Zur Aufreinigung von Probenextrakten durch Abtrennung von Matrixbestandteilen nach konventioneller Extraktion wurde die Gelpermeationschromatographie (GPC) angewendet. Eingesetzt wurde ein System der Fa. Abimed, das die in **Tabelle 4.5** aufgelisteten Komponenten beinhaltet.

Tabelle 4.5: Geräteparameter der GPC

Pumpe	Gilson Pumpe M 305 mit Manometermodul M 807
Probenaufgabe	Gilson Injektor M 231 mit Gilson Diluter M 401 (5 mL Spritze)
Injektionsvolumen	4-4,5 mL (max. 4,97 mL)
Säule	Glassäule LC-1-23 (Fa. Latek), Ø 25,4 cm, Länge 58 cm
Säulenmaterial	Bio Beads [®] S-X8, 200-400 mesh (Fa. Bio-Rad)
Eluent	Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)
Lösemittelfluß	5 mL/min
Fraktionssammler	Gilson M201

Die Proben wurden vor der Aufgabe durch einen Membranfilter filtriert. Für die GPC galten folgende Einstellungen:

Vorlauf:	16 min (80 mL)
Sammelphase:	20 min (100 mL)
Nachlauf:	18 min (90 mL)
Injektionsvolumen:	4500 µL

Nach Einengen der Sammelphase mittels Vakuumrotationsverdampfer wurde die Probe mit internem Standard versetzt und mit Ethylacetat auf 1-5 mL aufgefüllt.

4.2.3 Gaschromatographie

Für die gaschromatographischen Messungen wurden die in **Tabelle 4.6 - Tabelle 4.8** aufgeführten Geräte sowie Säulen und Parameter verwendet:

Tabelle 4.6: Parameter für die Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD)

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 Series II
Kapillarsäule	DB 5; Länge 30 m; ID 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm; (Fa. J&W Scientific)
Trärgas	Helium: 0,9 mL/min (150 °C)
Detektor	Elektroneneinfangdetektor ⁶³ Ni (ECD), Temperatur: 330 °C
Make-up Gas	Stickstoff: 60 mL/min
Injektion	Autosampler Hewlett Packard HP 7673 Injektortemperatur: 250 °C Injektionsvolumen: 1 µL (splitless 1 min)
Temperaturprogramme	Mix D1: 60 °C (1 min) → 25 °C/min → 170 °C (21,5 min) → 20 °C/min → 200 °C (1 min) → 35 °C/min → 280 °C (1 min) Mix D3: 60 °C (3 min) → 20 °C/min → 160 °C → 4 °C/min → 280 °C (15 min)

Tabelle 4.7: Parameter für die Gaschromatographie mit Stickstoff-Phosphor selektivem Detektor (GC/NPD)

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 Series II
Kapillarsäule	DB 17; Länge 30 m; ID 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm; (Fa. J&W Scientific)
Trärgas	Helium: 1 mL/min (150 °C)
Detektor	N-, P-selektiver Detektor (NPD), Temperatur: 280 °C
Detektorgase	Wasserstoff: 4 mL/min Synthetische Luft: 100 mL/min Make up-Gas: 30 mL/min
Injektion	Autosampler Hewlett Packard HP 7673 A Injektortemperatur: 250 °C Injektionsvolumen: 1 µL (splitless 1 min)
Temperaturprogramme	Mix D2: 60 °C (1 min) → 30 °C/min → 140 °C (2 min) → 20 °C/min → 170 °C (20 min) → 20 °C/min → 250 °C (11 min) Mix D4: 60 °C (1 min) → 20 °C/min → 210 °C (11 min) → 25 °C/min → 280 °C (2 min)

Tabelle 4.8: Parameter für Massenspektrometrie (GC/SSQ)

Gaschromatograph	Varian 3400 (Fa. Varian) mit HP 7673 Autosampler (Fa. Hewlett Packard)
Kapillarsäule	HT 8; Länge 25 m; ID 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm; (Fa. SGE)
Trärgas	Helium: 1,2 mL/min
Detektor	Quadrupol-Massenspektrometer SSQ 70 (Fa. Finnigan MAT) Transfer Line: 280 °C Kopplung: direkt MS-Temperatur: Manifold 70 °C Ionisierungsart: Elektronenstoßionisation (EI) 70 keV Meßmodus: SIM
Injektion	Kaltaufgabesystem (KAS 3) (Fa. Gerstel) Temperaturprogramm: 80 °C (5 s)→12 °C/s→350 °C (300 s) Injektionsvolumen: 1 µL (splitless 1 min)
Temperaturprogramm	80 °C (1 min) →15 °C/min→190 °C (1 min) 5 °C/min 250 °C→12 °C/min→300 °C (5 min)

4.2.4 Radiotracertechnik

4.2.4.1 Flüssigszintillationsmessung

Die Quantifizierung der ^{14}C -markierten Verbindungen in Lösungen erfolgte unter Zuhilfenahme des Flüssig-Szintillationszählers Tri-Carb[®] 2500 TR Liquid Scintillation Counter (LSC, Fa. Packard Instrument Company). Dafür wurde eine Probe mit einem Szintillationscocktail (**Tabelle 4.9**) versetzt, der typischerweise aus einem aromatischen organischen Lösemittel, einer Szintillatorsubstanz und geeigneten Lösungsvermittlern zusammengesetzt ist. Die von ^{14}C -Atomen emittierten β -Partikel führen zu einer Anregung von Molekülen des aromatischen Lösemittels. Diese übertragen ihre Anregungsenergie auf Moleküle der Szintillatorsubstanz. Beim Zurückfallen in den Grundzustand emittieren letztere die übertragene Energie in Form von Licht. Die Fluoreszenzstrahlung wird vom Gerät in ihrer Spektralverteilung registriert und erlaubt die Quantifizierung der Radioaktivität. Anhand der kontinuierlichen Energiespektren können zudem unterschiedliche β -Strahler voneinander unterschieden werden.

Die Ausbeute dieses Prozesses kann u. a. durch Substanzen, welche die Energieübertragung auf die fluoreszierenden Moleküle vermindern, reduziert werden. Derartige Effekte werden als Quenching bezeichnet. Das Gerät berücksichtigt dies durch automatische Bestimmung des Probenquenchs mit Hilfe einer externen γ -Strahlenquelle (^{133}Ba , 740 kBq). Weiterhin kann die Szintillatorsubstanz auch auf chemischem Weg durch Probenbestandteile angeregt werden, wodurch es zur Chemolumineszenz kommt. Um diesen und weitere Effekte auszugleichen

(stark gefärbte Proben, statische Aufladung etc.) können jeweils geräteinterne Korrekturfunktionen aktiviert werden.

Für die Bestimmung der Radioaktivität wurde ein Aliquot (50 µL - 10 mL, abhängig von der enthaltenen Aktivität) der zu untersuchenden Lösung mit einem geeigneten Cocktail zusammen in ein LSC-Vial gegeben. Die Auswahl des Cocktails ist lösungsmittelabhängig. Die Messung erfolgte im Single-dpm Modus für ^{14}C , wobei als Quenchindikator der transformierte Spektralindex des externen Standards mit automatischer Kontrolle der Zählausebeute (tSIE/AEC) verwendet wurde.

Die Meßzeit für alle Proben betrug 30 min. Der Quench der Proben wurde automatisch durch externe Standardisierung bestimmt. Die Lumineszenzkorrektur sowie bei stark gefärbten Proben eine Farbkorrektur wurden bei den Messungen aktiviert.

Tabelle 4.9: Verwendete Szintillationscocktails

Cocktail	Verwendungszweck	Firma
Aquasafe 500 plus	methanolische Lösungen	Zinsser
Oxysolve C-400	Absorption von $^{14}\text{CO}_2$	Zinsser
Quicksafe N	organische Lösemittel (ohne Methanol)	Zinsser
Quicksafe A	wäßrige Lösungen	Zinsser

4.2.4.2 Verbrennungsautomat

Die Radioaktivität aus Bodenproben der Radiotracer-Experimente wurden unter Verwendung des Biological Material Oxidizer OX-500 (Fa. Harvey Instruments) bestimmt. Es wurden ca. 0,2 g der Bodenproben mit ca. 10 mg Cellulose in einem Porzellanschälchen bei 900 °C im Sauerstoffstrom von 350 mL/min verbrannt. Die Aufenthaltsdauer betrug 4 min. Die Verbrennungsgase wurden bei 600-650 °C über eine Kaskade von Platin-, Kupferoxid- sowie Kupfer/Mangan-Katalysatoren und schließlich durch ein LSC-Vial mit 15 mL Oxysolve C-400 Cocktail geleitet. Die Radioaktivität wurde anschließend im LSC bestimmt. Die Bestimmung jeder Bodenprobe wurde in vierfacher Wiederholung durchgeführt. Zur Kontrolle der Ausbeute des Verbrennungs- und Absorptionsvorganges wurden in regelmäßigen Abständen Standards mit bekannter ^{14}C -Aktivität (Carbon-14 Standards for Sample Oxidizers CF, Fa. Amersham Buchler) verbrannt und die WFR bestimmt. Diese lagen im Mittel zwischen 92 und 95 %.

4.3 Probenmaterial

Für die Zusatz-, Batch- und Freilandversuche wurden insgesamt drei verschiedene Böden gewählt. Die Charakterisierung der Böden ist in **Tabelle 4.10** aufgeführt. Hierbei handelt es sich zum einen um einen schluffigen Sand (uS) von einem Standort aus dem Uelzener Becken, in der Nähe der Ortschaft Nienwohlde (NW), im Einzugsgebiet des Eisenbachs. Desweiteren ein toniger Schluff (tU) aus einem Untersuchungsgebiet in der Nachbarschaft der Ortschaft Neuenkirchen (NK) im Harzvorland, Einzugsgebiet des Krummbachs. Beide Böden stammen von landwirtschaftlich genutzten Flächen aus Niedersachsen, die im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“ an der Technischen Universität Braunschweig bearbeitet wurden. Als dritter Boden wurde ein lehmiger sandiger Schluff (lsU) von den Versuchsfeldern der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) aus Braunschweig-Völkenrode (Parzelle „Lysimeter West“) verwendet.

Tabelle 4.10: Kenngrößen der verwendeten Böden (0-10 cm Schicht) (PESTEMER und BUNTE, 1979; KUHN, 1996)

Gebiet Abkürzung	Nienwohlde NW	Neuenkirchen NK	Völkenrode FAL
Bodenart	uS	tU	lsU
Sand [%]	79,7	1,7	35,2
Schluff [%]	16,0	80,3	52,0
Ton [%]	4,3	18,0	12,8
pH (0,02 N CaCl ₂)	6,3	7,3	6,1
C _{org.} [%]	1,2	0,9	0,8
Lagerungsdichte [g/cm ³]	1,4	1,3	1,6
WK _{max.} [Gew. %]	27,3	33,0	23,7

uS = schluffiger Sand, tU = toniger Schluff, lsU = lehmiger sandiger Schluff

WK_{max} = maximale Wasserkapazität

4.3.1 Probenahme

Für die Zusatz- und Batchversuche wurde unbehandelter Boden der drei Standorte verwendet. Die Probenahme erfolgte jeweils aus der 0-5 cm-Schicht der entsprechenden Böden. Mittels eines handelsüblichen Tulpenstechers wurden x-förmig Proben genommen und zu einer Mischprobe vereinigt. Der Boden wurde luftgetrocknet, gesiebt (< 2 mm) und anschließend wieder auf einen Wassergehalt von ca. 40 % maximaler Wasserkapazität (WK_{max}) eingestellt

und danach in verschlossenen Braunglasgefäßen unter regelmäßiger Belüftung bei Raumtemperatur gelagert.

4.3.2 Bestimmung von Wassergehalt und Trockenrückstand

Der Wassergehalt (WG) und der Trockenrückstand (TS) wurden nach DIN 38414 Teil 2 (DEV-S 2) bestimmt. Dazu wurden 5 g feuchter Boden in eine zuvor getrocknete und austarierte Porzellanschale gegeben und bei 105 ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Berechnung der beiden Größen erfolgte nach folgenden Formeln:

$$\text{Trockenrückstand: TS} = \frac{\text{Auswaage}}{\text{Einwaage}} \cdot 100$$

$$\text{Wassergehalt: WG} = \frac{\text{Einwaage} - \text{Auswaage}}{\text{Einwaage}} \cdot 100$$

4.3.3 pH-Wertbestimmung

Für die Bestimmung der Boden-pH-Werte wurden jeweils 20 g luftgetrockneter Boden in 50 mL Calciumchloridlösung (0,01 M) aufgeschlämmt. Nach wiederholtem Umrühren wurde die Aufschlämmung zur Gleichgewichtseinstellung über Nacht stehen gelassen. Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einer pH-Glaselektrode in der Suspension (KRETZSCHMAR, 1991).

4.3.4 Gehalt an organischem Kohlenstoff

Um als Vorbehandlung den anorganischen Kohlenstoff auszutreiben, wurden etwa 3 g Boden bekannten Wassergehalts mit Salzsäure (12,5 %) versetzt, bis kein Schäumen mehr erkennbar war. Anschließend wurde die Probe auf der Heizplatte (100 °C) getrocknet, pulverisiert und 24 h im Trockenschrank nachgetrocknet.

Die Gehalte an organischem Kohlenstoff (TOC) wurden durch Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt. Bei dieser Methode wird die organische Substanz der Probe in Kohlenstoffdioxid überführt und dieses mit einem nicht-dispersiven IR-Detektor mit angeschlossenen Integrator erfaßt. Es wurden folgende Meßparameter verwendet:

Ofentemperatur : 900 °C
Gasfluß (O₂) : 200 mL/min

4.3.5 Körnungsanalyse

Zur Zerstörung der organischen Substanz wurden 25 g des luftgetrockneten, gesiebten (< 2 mm) Bodens mit 15 %-iger H_2O_2 -Lösung erst bei Raumtemperatur, später bei erhöhter Temperatur (Wasserbad: 80°C) behandelt. Anschließend wurde filtriert und der Filtrerrückstand mehrfach mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Der so vorbehandelte Boden wurde in Natriumpyrophosphatlösung ($0,1 \text{ mol Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{L}$) dispergiert und in den Zylinder des Sedimentationsgeräts überführt.

Die Bestimmung des Ton- und des Schluffanteils erfolgte mit dem Sedimentationsgerät nach MOSCHREFI (1983). Hierbei wird die unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeit der verschieden großen Bodenpartikel ausgenutzt. Die Sandfraktionen wurden anschließend durch Aussieben der Suspension bestimmt.

4.4 SFE-Methodenentwicklung

Zur Entwicklung einer optimierten SFE-Methode war es notwendig, verschiedene Methodenparameter zu variieren. Neben der Variation von Geräteparametern wie CO_2 -Fluß, CO_2 -Dichte, CO_2 -Druck, Extraktionstemperatur und Extraktionsdauer wurde auch der Einsatz von unterschiedlichen organischen Lösemitteln wie Aceton, Ethylacetat, Methanol und n-Hexan sowohl als Modifier, als auch als Elutionsmittel sowie verschiedene Trap-Adsorbentien getestet. Die daraus resultierenden Methoden sind ausführlich in **Tabelle 8.2** (Anhang) beschrieben.

4.4.1 CO_2 -Fluß

Zunächst wurden für die Zusatzversuche in der Methodenentwicklung nur ECD-detektierbare Wirkstoffe (Mix D3: Lindan, Triallat, Parathion, Fenvalerat und Deltamethrin) verwendet. Als erster Parameter wurde der Einfluß des CO_2 -Flusses auf die Extraktionsausbeute überprüft. Hierzu wurden jeweils 4 g unbehandelter Boden (uS oder tU) in einem 20 mL Becherglas eingewogen. Dieser wurde in Anlehnung an LOPEZ-AVILA *et al.* (1993), WUCHNER *et al.* (1993), und LEHOTAY und ELLER (1995) direkt unter Zuhilfenahme einer μL -Spritze (Fa. Hammlton) dotiert. Tropfenweise wurden $40 \mu\text{L}$ des Dotierstandards ($100 \text{ ng}/\mu\text{L}$) über die gesamte Oberfläche verteilt. Das entsprach einem Zusatz von $1 \text{ mg}/\text{kg}$ Boden. Dieses Gemisch wurde zum Verdampfen des Lösemittels 5 min stehengelassen. Anschließend wurde der Boden über einen Trichter und eine Einführhilfe in die Extraktionshülsen gefüllt und diese mit Verschlusskappen versehen. Zum Schutz gegen Bodenpartikel wurden am oberen und unteren Ende der Hülse jeweils Glasfaserfilter zwischen Boden und Verschlusskappe gelegt. Die Extraktionshülsen wurden mit den Methoden B01 ($2 \text{ mL}/\text{min}$ CO_2 -Fluß) und B02 ($1 \text{ mL}/\text{min}$ CO_2 -Fluß, siehe **Tabelle 8.2**, Anhang) extrahiert.

Die Extraktionsmethoden waren in zwei Extraktionsschritte eingeteilt. Im ersten Schritt wurde bei einer Dichte von 0,7 g/mL ($1,87 \cdot 10^7$ Pa) und einer Extraktionstemperatur von 60 °C, 2 min statisch und 10 min dynamisch extrahiert. Die Analyten wurden auf ODS-Material getrappt. Im Anschluß an diesen und den zweiten Extraktionsschritt (Dichte: 0,9 g/mL, $2,81 \cdot 10^7$ Pa, 40 °C, 2 min statische- 10 min dynamische Extraktion) wurden die Analyten zweimal mit je 1 mL Hexan eluiert. Die Quantifizierung der so erhaltenen Extrakte erfolgte mittels GC/ECD.

4.4.2 CO₂-Dichte und Extraktionsdauer

Als nächstes wurde der Einfluß der CO₂-Dichte und der Extraktionsdauer auf die Extraktionsausbeute untersucht. Es wurden Zusatzversuche in der Konzentration 1 mg/kg zu schluffigem Sand (NW) und tonigem Schluff (NK) durchgeführt. Die Vorbereitung der Proben entsprach der im vorigen Abschnitt (4.4.1). Unter Verwendung der Methode B03 (Anhang, **Tabelle 8.2**), wurde schon im ersten Extraktionsschritt mit einer größeren CO₂-Dichte (0,87 g/mL), erhöhtem Druck ($3,61 \cdot 10^5$ Pa) und verlängerter statischer (5 min) sowie dynamischer Extraktionszeit (20 min) extrahiert. Alle anderen Extraktionsparameter wurden beibehalten.

4.4.3 Modifier-Einsatz

Die Wirkung des Einsatzes eines polaren Lösemittels als Modifier wurde zunächst anhand von Methanol getestet. Dotierungen wurden wie in 4.4.1 beschrieben in der Konzentration 1 mg/kg mit Boden NW und NK durchgeführt und die Proben mit Methode B05 extrahiert (siehe **Tabelle 8.2**). Im Vergleich zur vorherigen Methode (B03) wurde hier dem CO₂ 5 % Methanol als Modifier zugesetzt. Zusätzlich wurde erneut die Extraktionszeit der statischen und dynamischen Extraktion des ersten Schrittes von 2 und 10 min auf 6 und 18 min erhöht. Um den Einfluß des Modifiiergehaltes auf das Extraktionsverhalten bezüglich der fünf ausgewählten Wirkstoffe zu überprüfen, wurden zusätzlich Versuche mit 2 und 8 % Modifiiergehalt durchgeführt.

Zur Überprüfung der Extraktionseffizienz der Methode wurde diese am Stoffspektrum des später zu bearbeitenden Feldversuches (Fenpropimorph, Pirimicarb, Parathion und Parathion-methyl) überprüft. Zusatzversuche wurden sowohl mit Nullproben des Feldversuch-Bodens (FAL) als auch, um Matrixeinflüsse der komplexen Probenmatrix Boden auszuschließen, mit Filterpapier durchgeführt. Die Dotierung erfolgte mit der bereits beschriebenen Methode in der Konzentration 1 mg/kg.

Variation des Modifiers

Um das Extraktionsverhalten der PSM-Wirkstoffe in Bezug auf die Verwendung verschiedener Modifier zu überprüfen, wurden Untersuchungen mit Aceton, Hexan und Methanol als Zusatz zu CO₂ durchgeführt. Hierfür wurden jeweils Seesand, Boden aus NW, NK und der FAL mit dem Mix D3 oder D4, in der Konzentration 1 mg/kg dotiert. Diese Proben wurden mit Methode B39 (**Tabelle 8.2**) extrahiert und die WFR mittels GC/ECD oder GC/NPD bestimmt. Abweichend von dem bisherigen Verfahren wurden von hier an 4 g Boden nach der Dotierung mit 4 g Natriumsulfat oder 0,8 g Hydromatrix vermischt. Durch diesen Vorgang wird zum einen die Oberfläche der Probe erhöht und gleichzeitig ein besseres Durchströmen der Probe durch das Auflockern ermöglicht (MC NALLY, 1995; HOPPER *et al.*, 1991). Zusätzlich bewirkt die Zugabe eines solchen „Trockenmittels“, daß der Probe Wasser entzogen und damit die Gefahr der Verstopfung von Leitungen, Fritten oder Restriktoren verringert wird (BURFORD *et al.*, 1993; LEHOTAY *et al.*, 1995).

4.4.4 Extraktionstemperatur

Anhand von Zusatzversuchen mit NPD-detektierbaren Substanzen zu schluffigem Sand (NW) in der Konzentration 1 mg/kg wurden Untersuchungen zum Einfluß der Extraktionstemperatur auf die Extraktionseffizienz durchgeführt. Die Probenvorbereitung wurde auf die in **Kapitel 4.4.3** beschriebene Art vorgenommen. Die Proben wurden dann mit Methode B27 - B30 (siehe Anhang, **Tabelle 8.2**) extrahiert. Diese Methoden unterschieden sich in der Extraktionstemperatur, die zwischen 40 und 100 °C variiert wurde. Die Quantifizierung erfolgte mittels GC/NPD.

4.4.5 Auswirkung des Wassergehaltes

Der Einfluß des Wassergehaltes von Bodenproben auf die Extraktionsausbeute wurde anhand von Zusatzversuchen in der Konzentration 1 mg/kg mit genau eingestelltem Wassergehalt durchgeführt. Hierzu wurde der Wassergehalt des uS und tU auf jeweils 10, 20, 30 und 40 % der maximalen Wasserkapazität eingestellt. Die Vorbereitung der Proben entsprach derer in **Kapitel 4.4.1**. Alle Proben wurden mit der Methode B08 (**Tabelle 8.2**) extrahiert.

Als zusätzliche Matrix mit hohem Wassergehalt wurde ein unbelastetes Flußsediment (Ohebach) eingesetzt. Diese Proben wurden vom Zoologischen Institut der Technischen Universität Braunschweig im Rahmen eines Teilprojektes des SFB 179 zur Verfügung gestellt. Das rückstandsfreie Sediment wurde zentrifugiert, die wäßrige Phase verworfen. Der Wassergehalt wurde nach der in **Kapitel 4.3.2** beschriebenen Methode bestimmt und betrug 65 %.

Um diese Matrix mit sehr hohem Wassergehalt mit CO₂ extrahieren zu können, wurden verschiedene Ansätze getestet, die dazu beitragen sollten, das Wasser zu binden, das Sediment

aufzulockern bzw. die Oberfläche zu vergrößern (HÖFLER, 1994; GERE, 1994a; GERE, 1994b). Es wurden verschiedene Mischungen von Sediment und Zusatzstoffen erstellt, die extrahiert wurden:

- Sediment allein
- Sediment + Na₂SO₄ (1:1 / V:V)
- Sediment + Seesand (1:1 / V:V)
- Sediment + Hydromatrix (1:1 / V:V)
- Sediment + Na₂SO₄ + Seesand (4:1:1 / V:V:V)

Diese Mischungen wurden mit den fünf Leitchemikalien in der Konzentration 1 mg/kg dotiert (n=2).

4.4.6 Einfluß des Bodentypes

Um den Einfluß verschiedener Bodenarten auf die WFR zu bestimmen, wurden Zusätze mit dem NPD-Mix zu vier unterschiedlichen Matrices (Boden: NW, NK, FAL und Seesand) durchgeführt. Als Extraktionsmethode wurde B20 (siehe **Tabelle 8.2**, Anhang) gewählt. Die Konzentration der Zusätze betrug 0,5 mg/kg (Vierfachbestimmung) und 0,25 mg/kg (Doppelbestimmung). Die Vorbereitung der Proben erfolgte nach der in **Kapitel 4.4.1** beschriebenen Methode.

4.4.7 Trap- und Elutionsmitteltest

Die Eignung der verwendeten Trap-Materialien und Elutionsmittel wurde systematisch überprüft. In den folgenden Versuchen wurden Stahlkugeln, Octadecylsilan-, Cyano- und Diol-modifiziertes Kieselgel sowie Tenax als Trap-Materialien eingesetzt. Zusätzlich dazu wurden als Elutionsmittel n-Hexan, Ethylacetat, Aceton und Methanol eingesetzt. Es wurden mit den ECD- und NPD-Gemischen (Mix D3 bzw. D4) Dotierungen in der Konzentration 1 mg/kg durchgeführt. Um unabhängig von den Matrixeinflüssen zu arbeiten, wurde als Probenmaterial Seesand gewählt. Diese Zusatzversuche wurden mit vierfacher Wiederholung durchgeführt. Die Probenvorbereitung entsprach der in **Kapitel 4.4.3** beschriebenen Methode. Als Extraktionsvariante diente B48 (**Tabelle 8.2**), eine Methode mit jeweils zwei Extraktions- und Elutionsschritten.

4.4.8 Methodenüberprüfung mittels Zusatzversuchen mit radioaktiv-markierten PSM-Wirkstoffen

Um die im Trap- und Elutionsmitteltest optimierte SFE-Methode zu überprüfen, wurde ein Zusatzversuch zu Seesand mit ¹⁴C-U-Phenyl-markiertem Fenpropimorph (¹⁴C-FPM) durchgeführt. Anhand dieses Versuchs galt es festzustellen, auf welchen Aufarbeitungsschritt (Ex-

traktion, Anreicherung, Elution) eventuelle Verluste zurückzuführen sind. Es wurde eine Bilanz der Extraktion aufgestellt. Dazu wurden systematisch alle Schritte der Extraktion untersucht, um festzustellen, zu welchem Prozentsatz die dotierte Substanz im Eluat wiederzufinden war und wieviel z. B. als nicht-extrahierte Rückstände in der Probe verblieben. Zusätzlich wurde erfaßt, wieviel Substanz noch nach der eigentlichen Elution und weiterem Nachspülen der Trap mit zusätzlichem Lösemittel auf dem Adsorptionsmaterial zurückgehalten wurden. Die Dotierung verlief analog zu der in **Kapitel 4.4.1** beschriebenen Methode, durch die Zugabe von 50 µL Standard (3850 Bq) unter Zuhilfenahme einer Eppendorf-Pipette.

Die in GC-Vials vorliegenden Eluate wurden in LSC-Vials überführt, mit Szintillationscocktail versetzt und die Aktivität mittels LSC bestimmt.

Der Extraktionsrückstand wurde ebenfalls auf verbliebene Aktivität überprüft. Hierzu wurden Aliquote des Bodens im Sauerstoffstrom des Oxidizers verbrannt. Das entstandene $^{14}\text{CO}_2$ wurde in Szintillationscocktail (Quicksafe N) eingeleitet und die Aktivität mittels LSC bestimmt.

Etwaige Verluste an Wirkstoffen während der Extraktion, wie z.B. Durchbruchphänomene auf der Trap, wurden durch Untersuchung des in einer nachgeschalteten Kühlfalle kondensierten Modifiers nachgewiesen. Die Aktivität des aufgefangenen Modifiers wurde nach dem Versetzen mit Szintillationscocktail mit Hilfe des LSC bestimmt.

Zusätzlich wurden die Eluate der Trap-Spülungen nach der Extraktion gesondert untersucht. Dazu wurden die Lösemittel, die zum Reinigen der Trap verwendet wurden, unter Vakuum am Rotationsverdampfer auf 1 mL eingengt, mit Szintillationscocktail versetzt und die jeweiligen Aktivitäten mittels LSC bestimmt.

Aktivität, die mit dem Abluftstrom entwich, wurde in einer nachgeschalteten Kartusche an Aktivkohle angereichert. Exemplarisch wurde diese Aktivkohle zusätzlich zu den bislang analysierten Teilschritten der Extraktion auf Radioaktivität untersucht. Hierzu wurde die Aktivkohle im Oxidizer verbrannt, das entstandene $^{14}\text{CO}_2$ in Szintillationscocktail eingeleitet und unter Zuhilfenahme des LSC die Radioaktivität quantitativ bestimmt.

4.5 Konventionelle Bodenanalytik

Als Fortführung der von KOINECKE (1992) ausgearbeiteten Multimethode für die Extraktion von pflanzlichem Material, in der Dichlormethan durch das umweltschonendere Lösemittel Cyclohexan ersetzt werden konnte, wurde nun eine Methode zur Analytik von PSM in Böden überarbeitet. Hierzu wurde als Referenzmethode die bei DIECKMANN *et al.* (1993) beschriebene Aufarbeitungstechnik modifiziert. Diese Methode ist eine Kombination der Methoden DFG S19 (DFG, 1991a) und einer Methode nach STEINWANDTER (1989), in der die Extraktion und der Verteilungsschritt „on-line“ erfolgen. Anstelle des in der Originalmethode zur Flüs-

sig/Flüssig-Verteilung verwendeten Dichlormethans wurden Cyclohexan, Petrolether und tert. Butylmethylether als Substituenten getestet.

4.5.1 Referenzmethode

In einem Erlenmeyerkolben wurden 50 g unbehandelter Boden (TS) eingewogen. Zu diesem wurden mittels einer μ L-Spritze jeweils 500 μ L des Mischstandards D1 oder D2 dotiert, so daß die Konzentration der Analyten im Boden 0,01, 0,1 oder 1 mg/kg betrug. Anschließend wurde ca. 10 min gewartet, bis das Lösemittel vollständig verdampft war. Der Boden wurde dann unter Berücksichtigung des Wassergehaltes (x) mit 50-x mL Wasser versetzt und nach Zugabe von 100 mL Aceton auf einem Horizontalschüttler bei 220 U/min über Nacht (mindestens 12 h) extrahiert. Nach Zugabe von 100 mL Dichlormethan und 15 g NaCl wurde das Gemisch eine weitere Stunde geschüttelt (220 U/min). Die überstehende organische Phase wurde in einen Meßzylinders dekantiert und in einen Rundkolben überführt. Dieser Extrakt wurde am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt und in 5 mL Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) umgelöst. Die so erhaltene Lösung wurde durch einen Membranfilter in ein GPC-Gläschen filtriert und der gelpermeationschromatographischen Aufreinigung (siehe **Kapitel 4.2.2**) unterzogen. Die Sammelphase wurde erneut am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt und in einem 1 mL Meßkolben unter Zugabe des internen Standards (1 μ g) aufgefüllt. Der so erhaltene Extrakt konnte direkt zur gaschromatographischen Bestimmung verwendet werden, eine weitere chromatographische Aufreinigung war nicht notwendig.

4.5.2 Variation der Referenzmethode

Der Referenzmethode (4.5.1) wurden Methoden mit Petrolether, Cyclohexan und tert. Butylmethylether als Lösemittel in der Flüssig/Flüssig-Verteilung vergleichend gegenübergestellt. Für diese Untersuchungen wurden jeweils 50 g Boden (TS) mit den Mischstandards D1 oder D2 dotiert und mit den in der Flüssig/Flüssig-Verteilung variierten Extraktionsmethoden aufgearbeitet.

4.6 Labor-Batchversuch

Zur Erzeugung von gewachsenen Rückständen wurde ein Labor-Batchversuch mit den ECD-detektierbaren PSM-Wirkstoffen Lindan, Triallat, Parathion, Fenvalerat und Deltamethrin durchgeführt. Hierzu wurden je Ansatz 25 g (TS) unbehandelter Boden aus der 0-5 cm Schicht vom Standort Neuenkirchen (tU) in einen 250 mL Erlenmeyerkolben eingewogen. Der Boden wurde zuvor gesiebt und die Fraktion < 2 mm verwendet. In Anlehnung an die Richtlinien für die amtliche Prüfung von PSM (Teil IV, 4-1) wurde der Boden mit demineralisiertem Wasser auf 40 % der maximalen Wasserkapazität eingestellt (SCHINKEL *et al.*, 1986). Zu jedem Ansatz wurden 250 μ L des Mischstandards D3 (100 ng/ μ L) tropfenweise zugege-

ben, so daß die Konzentration im Boden 1 mg/kg betrug. Zum Verdampfen des Lösemittels wurden die Kolben ca. 15 min stehengelassen und nach gründlicher Durchmischung des Kolbeninhaltes mit Parafilm verschlossen. Um einen Gasaustausch mit der Umgebung zu gewährleisten, wurde das Parafilm durchstoichen und die Proben anschließend, abweichend von der Originalmethode, im Dunkeln bei $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 28 Tage inkubiert. Während der Lagerung wurde verdunstetes Wasser alle 3-4 Tage nach Differenzwägung mit demineralisiertem Wasser ergänzt. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurden die Proben unmittelbar mit drei verschiedenen Extraktionsverfahren aufgearbeitet. 2 Proben wurden mittels der Schüttelmethode (SCH) und 1 Probe in 5 Aliquoten mittels SFE aufgearbeitet. Die vierte Probe wurde einer Soxhletextraktion (SOX) unterzogen.

4.6.1 Superkritische Flüssigkeitsextraktion

Nach Ablauf der Inkubationszeit von 28 d wurde die Probe erneut homogenisiert, in 5 Aliquote zu jeweils 4 g Boden aufgeteilt. Unter Zugabe von jeweils 0,8 g Hydromatrix wurden diese Proben mittels eines Trichters in die Extraktionshülsen gefüllt. Als oberer und unterer Abschluß wurde jeweils ein Glasfaserfilter zwischen Probe und Verschlußkappen eingefügt (KERSTING *et al.*, 1997). Dieser Filter verhinderte, daß die Kappen verschmutzten und/oder direkt mit dem Boden in Berührung kamen. Hierdurch wurde auch die Lebensdauer dieser Kappen erhöht (GERE, 1994c). Die Extraktion der so vorbereiteten Proben wurde mit der optimierten SFE-Methode B_{End} (Anhang, **Tabelle 8.2**) durchgeführt, die aus der SFE-Methodenentwicklung hervorgegangen war. Hierbei handelte es sich um eine Extraktion in 2 Schritten, bei der 5 % Methanol als Modifier, eine DIOL-Trap und Ethylacetat als Eluent verwendet wurden. Die so erhaltenen Extrakte wurden mit internem Standard versetzt und direkt mittels GC/ECD quantifiziert.

4.6.2 Schüttelextraktion

Die Aufarbeitung wurde jeweils in Doppelbestimmung durchgeführt und entsprach der in **Kapitel 4.5.1** erwähnten Referenzmethode. Zum Boden (25 g TS) wurden 46,2 mL Wasser und 100 mL Aceton gegeben und über Nacht auf dem Horizontalschüttler bei 220 U/min geschüttelt. Die Flüssig/Flüssig-Verteilung wurde, abweichend von der Referenzmethode, mit Cyclohexan durchgeführt. Die anschließend mittels GPC gereinigten, eingeeengten und mit internem Standard (HBB) versetzten Extrakte wurden zur Quantifizierung der gaschromatographischen Bestimmung (GC/ECD) unterzogen.

4.6.3 Soxhletextraktion

Ein gesamter Batchansatz (25 g) wurde mit 200 mL Methanol in einer Soxhletapparatur 16 h extrahiert (ALZAGA *et al.*, 1995). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt und in 5 mL Ethylacetat/Cyclohexan umgelöst.

Der so erhaltene Extrakt wurde, wie bereits in **Kapitel 4.2.1** beschrieben, mittels GPC aufgereinigt, erneut aufkonzentriert, mit internem Standard versetzt und der Quantifizierung mittels GC/ECD zugeführt.

4.6.4 Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wurden nach DFG (1991b) und FREHSE und THIER (1991) Zusätze zu Boden aus Neuenkirchen (tU) in 4 Konzentrationsstufen (0,01, 0,1, 0,5 und 1 mg/kg) mit vierfacher Wiederholung durchgeführt. Hierzu wurden je nach Höhe des Zusatzes die entsprechenden Dotierstandards (1 oder 10 ng/ μ L) mit einer μ L-Spritze direkt tropfenweise in Anlehnung an LOPEZ-AVILA *et al.* (1993), WUCHNER *et al.* (1993) und LEHOTAY und ELLER (1995) auf die Bodenproben aufgegeben. Diese wurden nach dem Abdampfen des Lösemittels sowohl mittels SFE als auch mit der Schüttelmethode aufgearbeitet und die Rückstände mit GC/ECD und GC/MS detektiert.

4.7 Freilandversuch

Im Rahmen des SFB 179 wurden auf einer Parzelle auf dem Gelände der FAL Versuche zur Verflüchtigung von PSM durchgeführt. In Zusammenarbeit der BBA, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung und dem Deutschen Wetterdienst, Zentrale Agrarmeteorologische Forschungsstelle, Braunschweig, wurden hier im Abstand von einer Woche, zwei Applikationen in Sommerweizen mit einer Mischung von 4 PSM durchgeführt. Zusätzlich zu den Verflüchtigungsdaten (STEINBACH, 1999) und der Anwendung von Berechnungsmodellen sowie der Entwicklung von Simulationsmodellen (BÖTTCHER, 1998) galt es, die Belastung des Bodens mit den angewendeten PSM-Wirkstoffen festzustellen. Die Extraktionseffizienz der entwickelten SFE-Methode im Vergleich zu konventionellen Methoden wurde anhand dieser Realproben überprüft.

4.7.1 Versuchsdurchführung

Am 19. und 27. Juni 1995 erfolgten zwei Applikationen einer Mischung von vier PSM in handelsüblicher Aufwandmenge. Die Größe der Parzelle betrug 20 x 36 m². Die Spritzungen erfolgten am Morgen bzw. nach dem Abtrocknen des Bestandes. Mit den 4 Mitteln wurden 2 Applikationen als „Tankmischung“ (jeweils 30 L Spritzbrühe) während der Entwicklungsstadien Ährenschieben und Ende Ährenschieben mit einem Parzellenspritzgerät durchgeführt. Der nicht ausgebrachte Teil wurde nach der Applikation ausgelitert. Die Versuche wurden nach den Vorgaben des Prüfplans FC1595 der BBA, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, durchgeführt (BBA, 1995). Die verwendeten Präparate mit den entsprechenden Wirkstoffgehalten und Aufwandmengen sind in **Tabelle 4.11** aufgeführt.

Tabelle 4.11: Verwendete PSM-Präparate für den Feldversuch

PSM	Wirkstoff	Aufwandmenge	Wirkstoffgehalt	Wirkstoff
Corbel	Fenpropimorph	1400 mL/ha	750 g/L	1050 g/ha
Pirimor-Granulat	Pirimicarb	420 g/ha	50 %	210 g/ha
E605-forte	Parathion	290 mL/ha	504,2 g/L	146 g/ha
ME605-forte	Parathion-methyl	630 g/ha	40,5 %	255 g/ha

4.7.2 Probenahme

Die Probenahme erfolgte an den Tagen 3, 10, 17, 24 und 31 nach der zweiten Applikation. Die Probenahme-Termine sowie die Trockenmassen der Mischproben sind in **Tabelle 4.12** aufgeführt. Die Beprobung erfolgte rasterförmig mit einem Rasterabstand von ca. 5 m, unter Aussparung eines Randstreifens von 2 m, gemessen vom Feldrand.

Mittels eines handelsüblichen Tulpenstechers wurden Bodenproben (ca. 5 kg) aus der 0-5 cm Schicht genommen und gründlich vermischt. Der Boden wurde gesiebt (< 2 mm), die Trockenmasse bestimmt und ein Aliquot von ca. 1 kg bis zur Aufarbeitung bei -18 °C gelagert. Zusätzlich wurden Nullproben (TS = 97,6 %) von einer nicht behandelten Feldhälfte genommen.

Tabelle 4.12: Probenahmeterminen und Trockensubstanzen (TS) des Feldversuchbodens

Probe	Datum	TS [%]
3 d	30.06.1995	97,0
10 d	07.07.1995	96,1
17 d	14.07.1995	96,1
24 d	21.07.1995	94,4
31 d	28.07.1995	93,5

4.7.3 Probenaufarbeitung

Die Proben wurden extrahiert, wie zuvor im Batchversuch (**Kapitel 4.6**) beschrieben. Aufarbeitungen erfolgten mit den Methoden SFE, Schüttelextraktion und Soxhlet.

Vorab wurden in Zusatzversuchen die WFR und Bestimmungsgrenzen der SFE- und der Schüttelmethode ermittelt. Diese wurden in Anlehnung an die bereits beschriebenen Batchversuche durchgeführt. Hierzu wurden Bodenproben (lsU) in den Konzentrationsstufen 0,01, 0,1, 0,5 und 1 mg/kg dotiert und aufgearbeitet.

4.8 Untersuchungen zur Freisetzung nicht-extrahierbarer Rückstände

4.8.1 Batchversuche mit ^{14}C -markierten PSM-Wirkstoffen

Bei den hier durchgeführten Batchversuchen mit ^{14}C -markierten Wirkstoffen (Atrazin, Fenpropimorph, *cis*- und *trans*-Aldimorph) war es in Gegensatz zu HÖSCHEN (1997) und STOCKMAIER (1996) nicht das Ziel, Aussagen über das Abbauverhalten der einzelnen Wirkstoffe zu gewinnen. Vielmehr stand die gezielte Bildung von nicht-extrahierbaren Rückständen im Boden im Vordergrund. Diese Rückstände wurden dann mit den unterschiedlichen Extraktionsverfahren aufgearbeitet und deren Extraktionseffizienz vergleichend gegenübergestellt.

Es wurden jeweils zwei Versuche für die Wirkstoffe Fenpropimorph, Atrazin, *cis*- und *trans*-Aldimorph angesetzt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden in Anlehnung an die von STOCKMAIER (1996) durchgeführt. Hierzu wurde jeweils 25 g Boden aus Neuenkirchen (toniger Schluff), der zuvor auf < 2 mm gesiebt und auf 40 % maximale Wasserkapazität eingestellt worden war (SCHINKEL *et al.*, 1986), in geschlossene Apparaturen eingebracht, mit jeweils einem ^{14}C -markierten Wirkstoff und mittels einer Eppendorf-Pipette möglichst feinverteilt dotiert. Nach gründlicher Durchmischung wurden die Ansätze, abweichend von SCHINKEL *et al.* (1986), bei 30 ± 1 °C im Dunkeln 28 Tage inkubiert. Die eingesetzten Substanzmengen orientierten sich an der praxisüblichen Aufwandmenge der PSM-Wirkstoffe. Die Startaktivitäten sind in **Tabelle 4.13** aufgeführt.

Tabelle 4.13: Startaktivitäten [Bq] der Wirkstoffe in den Batchversuchen

	Fenpropimorph	Atrazin	<i>cis</i> -Aldimorph	<i>trans</i> -Aldimorph
Startaktivität [Bq]	66960	86297	61800	47410

Bei der für diese Versuche verwendeten geschlossenen Apparatur handelt es sich um die von RÜCKERT (1997) modifizierte OECD-Apparatur (**Abbildung 4.1**). Sie besteht aus einem 300 mL Erlenmeyerkolben, der mit einem internen Gefäß ausgestattet ist, das Kaliumhydroxidlösung (KOH) zur Absorption des durch Mineralisation freigesetzten $^{14}\text{CO}_2$ beinhaltet (KERNEY und KONTSON, 1976; GUTH, 1980, OECD, 1981). Die KOH-Lösung wurde in Abständen von 7 Tagen zur Bestimmung der Mineralisationsrate über das Einlaßventil ausgetauscht. Die entnommene Lösung wurde in zwei Teile zu 1 und 7 mL aufgeteilt und der Verlauf der Mineralisation über den gesamten Probenahmezeitraum mittels LSC bestimmt. Die Aufteilung der Lösung in zwei Volumina wurde durchgeführt, da für den zugesetzten Cocktail bestimmte Mischungsverhältnisse nötig sind, bei denen die Messung hinreichend genau durchgeführt werden kann. Bei Zugabe zu 1 mL KOH-Lösung bildet sich eine klare Lösung, während sich bei 7 mL ein Gel bildet. Die Genauigkeit der Messungen wurde durch Vergleich der Ergebnisse für beide Bereich abgesichert.

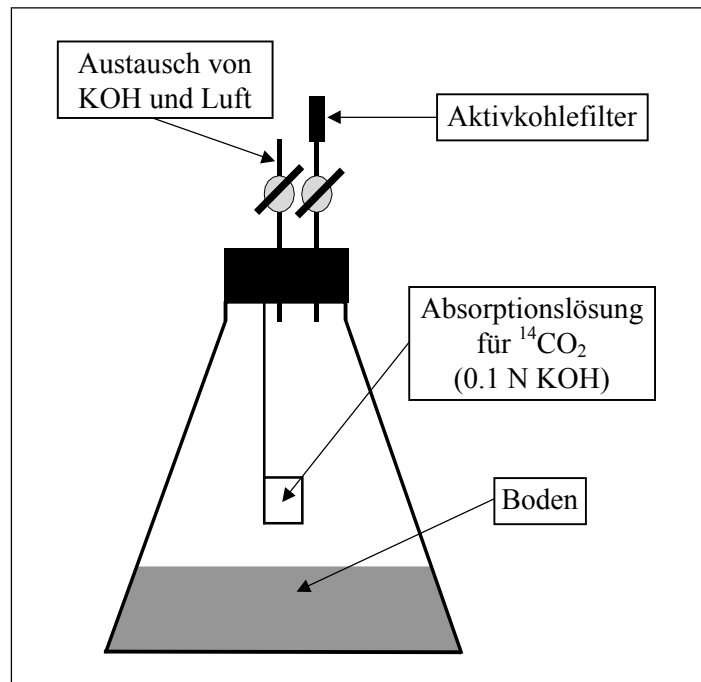


Abbildung 4.1: Modifizierte OECD-Apparatur (RÜCKERT, 1997)

Um den Luftaustausch zu gewährleisten und aerobe Bedingungen sicherzustellen, wurden zusätzlich bei jeder KOH-Entnahme jeweils 300 mL Luft mit einer Spritze in die Versuchsanlage gedrückt. Dabei wurde die aus der Apparatur austretende Luft über Aktivkohle geleitet, um flüchtige Substanzen zu adsorbieren und bei der Erstellung einer vollständigen Bilanz durch Analyse der Aktivkohle zu berücksichtigen. Am Ende des Versuchszeitraums wurden die Proben bis zur Aufarbeitung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

4.8.1.1 Aufarbeitung mittels Superkritischer Flüssigkeitsextraktion

Die Aufarbeitung verlief analog der in **Kapitel 4.6.1** beschriebenen Methode. Es wurden jeweils Aliquote von 4 g in die Extraktionshülsen eingewogen und mit Methode B50 (**Tabelle 8.2**) extrahiert. Bei dieser SFE-Variante wurde im Vergleich zur optimierten Methode B_{End} die dynamische Extraktionszeit im ersten Schritt auf 60 min erhöht und eine zusätzliche Sicherheitselution eingeschaltet. Die vier Eluate einer Extraktion wurden vereint, am Vakuumrotationsverdampfer im Vakuum eingedunstet und mit Lösemittel auf 1 mL aufgefüllt. Ein Aliquot dieser Lösung wurde mit Szintillationscocktail versetzt und die Radioaktivität mittels LSC bestimmt. Aliquote der Extraktionsrückstände wurden im Oxidizer verbrannt und somit die Konzentration an nicht-extrahierbaren Rückständen im Boden bestimmt.

4.8.1.2 Aufarbeitung mittels Schüttelextraktion

Nach dem Auftauen wurde die gesamte Bodenprobe mit 50-x g Wasser (x = Wassergehalt im Boden) versetzt und mit 100 mL Aceton 12 h extrahiert (Schüttelbank: 220 U/min). Die Extrakte wurden über einen Büchnertrichter filtriert und mit 50 mL demineralisiertem Wasser und 50 mL Aceton nachgespült. Der Boden wurde mit 50 mL Aceton gewaschen, für 90 min unter Vakuum getrocknet und bis zur weiteren Bearbeitung (siehe **Kapitel 4.8.1.4**) bei -20 °C gelagert. Das Filtrat wurde nach Zugabe von ca. 20 g Natriumchlorid einer Flüssig/Flüssig-Verteilung mit 100 mL Cyclohexan unterworfen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde die organische Phase eingengt, mikrofiltriert und in 2 mL Ethylacetat umgelöst. Je 50 µL der so erhaltenen Lösungen wurden in ein LSC-Vial pipettiert. Nach Zugabe von 4 mL Cocktail wurde die Aktivität mit dem LSC gemessen. Die Konzentration an nicht-extrahierten Rückständen im Boden wurde durch Verbrennung im Oxidizer und Messung des im Szintillationscocktail absorbierten $^{14}\text{CO}_2$ mittels LSC bestimmt.

4.8.1.3 Aufarbeitung mittels Soxhletextraktion

Die Extraktion entsprach der in **Kapitel 4.6.3** erwähnten Methode. Es wurden bei der Extraktion von radioaktiven Proben aber nur 10 g Boden eingewogen und auf die anschließende GPC-Aufreinigung verzichtet. Die am Vakuumrotationsverdampfer eingengten und mit Lösemittel auf 1 mL aufgefüllten Proben wurden mit Cocktail versetzt und mittels LSC quantifiziert. Der luftgetrocknete Extraktionsrückstand wurde auf nicht-extrahierte Rückstände untersucht. Hierzu wurden Aliquote des Bodens im Sauerstoffstrom des Oxidizers verbrannt und die Konzentration des im Cocktail absorbierten $^{14}\text{CO}_2$ mittels LSC bestimmt.

4.8.1.4 Nachextraktion des Bodens

Der bereits mit Lösemittel extrahierte und getrocknete Boden aus der Schüttelextraktion (**Kapitel 4.8.1.2**) wurde erneut zwei verschiedenen Extraktionen unterzogen. Zum einen wurde ein Aliquot mittels SFE (Methode B50) extrahiert, zum anderen wurde eine Soxhletextraktion durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen wurde geprüft, ob eine erschöpfende Extraktion mittels Schüttelextraktion erreicht wurde oder mit anderen Methoden noch zusätzliche Radioaktivität aus dem Boden freigesetzt werden konnte.

Die Extraktion mit SFE und anschließende Verbrennung des Extraktionsrückstandes mit nicht-extrahierbaren Rückständen verlief analog der in **Kapitel 4.8.1.1** beschriebenen Methoden, die Soxhletextraktion analog der in **Kapitel 4.8.1.3** beschriebenen Aufarbeitung.

4.9 Umweltschutz, Arbeitssicherheit und Abfallentsorgung

Die für die Aufarbeitung verwendeten organischen Lösemittel und Standardlösungen wurden gesondert gesammelt und der Verbrennung zugeführt. Das in der GPC verwendete Lösemittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 1:1 (v/v) wurde vollständig von allen Lösemittelströmen getrennt. Vor- und Nachlaufaktionen, Spüllösungen sowie das am Vakuumrotationsverdampfer von den Analytfraktionen abgezogene Lösemittelgemisch wurden gesondert gesammelt und durch Rektifikation gereinigt. Das dabei erhaltene Azeotrop Cyclohexan/Ethylacetat 44:56 (v/v) wurde durch Zugabe einer entsprechenden Menge von Cyclohexan auf ein Volumenverhältnis von 1:1 eingestellt und konnte danach wieder uneingeschränkt für rückstandsanalytische Untersuchungen verwendet werden (BITTNER *et al.*, 1993). Aceton, das zum Spülen von Glasgeräten verwendet wurde, wurde gesondert gesammelt und als „technisches“ Lösemittel für allgemeine Reinigungszwecke eingesetzt.

Bei der Verwendung von Dichlormethan als Lösemittel war besonders darauf zu achten, daß keine Spuren der chlorierten Verbindung ins Abwasser gelangten (GUNSCHER *et al.*, 1992). Deshalb wurde beim Abrotieren dieses Lösemittels ständig überprüft, daß die Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff gefüllt waren. Das kondensierte Dichlormethan wurde entsorgt.

Bei den anfallenden festen Abfällen handelte es sich in erster Linie um mit Natriumsulfat, Seesand oder Hydromatrix vermischten Boden oder Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen anhaftender Lösemittelreste unter dem Abzug, wurden diese Feststoffe gemeinsam mit dem Hausmüll entsorgt. Die beim Sieben der untersuchten Böden verbliebenen Fraktionen > 2 mm sowie die nicht verwendeten Bodenproben wurden wieder an die jeweiligen Entnahmeorte zurückgebracht. Wäßrige Phasen aus der Flüssig/Flüssig-Verteilung wurden sorgfältig unter dem Abzug im Stickstoffstrom ausgestrippt und anschließend über die Kanalisation entsorgt.

Bei der Arbeit mit Radiotracer wurde, um die anfallenden Sonderabfälle zu minimieren, stets darauf geachtet, die eingesetzte Radioaktivität so gering wie möglich zu halten. Grundlage sowohl für Arbeitsschutzmaßnahmen beim Arbeiten mit ^{14}C -markierten Substanzen als auch für die Entsorgung entsprechender Abfälle waren die Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) in ihrer Fassung von 1989, die gewerbeaufsichtliche Umgangsgenehmigung und die besondere Strahlenschutzanweisung des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig, die auf den allgemeinen Grundlagen des Strahlenschutzes basiert.

Lösungen und Feststoffe wurden als radioaktive Abfälle gesondert behandelt, wenn deren Aktivität 1,67 Bq/mL bzw. 1,67 Bq/g überschritt. Um den Austrag von Radioaktivität über die Kanalisation zu vermeiden, wurden alle mit Radiotracer in Kontakt gekommenen wäßrigen Lösungen als entsprechend kontaminiert eingestuft. Brennbare organische Lösemittel sowie feste und wäßrige Proben und Probenvials wurden getrennt in dafür vorgesehenen Behältern gesammelt. Diese Abfälle wurden entsprechend den Auflagen des Staatlichen Gewerbeaufsichtsamtes an die Fa. Amersham Buchler, die über eine atomrechtliche Genehmigung verfügt, zur Entsorgung übergeben.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Entwicklung einer leistungsfähigen SFE-Methode

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, die Einsatzmöglichkeit der SFE in der Analytik von PSM in Böden herauszuarbeiten. **Abbildung 5.1** verdeutlicht, daß die SFE als Alternative zu den konventionellen Extraktionstechniken wie Schüttel- und Soxhletextraktion zu sehen ist. Im Gegensatz zur Schüttel- und Soxhletextraktion kann bei Verwendung der SFE auf ein Clean-up verzichtet werden. Die Probenextrakte können, wie später in **Kapitel 5.4** dargelegt wird, direkt der gaschromatographischen Bestimmung zugeführt werden.

Es war insofern notwendig, eine leistungsfähige SFE-Methode zu entwickeln, mit der alle in **Kapitel 4.1.1** beschriebenen ausgewählten PSM-Wirkstoffe extrahiert werden können. Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden neben der Variation des CO₂-Flusses der Einfluß der Extraktionstemperatur, des Druckes und der Extraktionsdauer als gerätebedingte Parameter getestet. Zusätzlich wurde der Einfluß verschiedener Modifier sowie die Eignung unterschiedlicher Trap-Adsorbentien und Eluenten untersucht. Darüber hinaus wurde die Extraktionseffizienz in Abhängigkeit von Bodenzusammensetzung und Wassergehalt ermittelt. Zu diesem Zweck wurden Zusatzversuche mit drei unterschiedlichen Böden sowie Seesand und Filterpapier in unterschiedlichen Konzentrationsstufen durchgeführt.

5.1.1 Auswirkungen des CO₂-Flusses

Als erster Parameter wurde der CO₂-Fluß modifiziert. Bei der Reduzierung der CO₂-Flußrate von 2 auf 1 mL/min waren keine signifikanten Unterschiede in den mittleren WFR für alle Wirkstoffe zu beobachten. In Zusatzversuchen mit schluffigem Sand (NW) lagen die WFR bei 91 bzw. 90 % und mit tonigem Schluff (NK) bei 67 % bzw. 72 %. Die einzelnen Ergebnisse sind in **Tabelle 5.1** aufgeführt. Es wird deutlich, daß die Variation des CO₂-Flusses in diesem Bereich keinen direkten Einfluß auf die Extraktionsausbeute hat. Da mit reduzierter Flußrate keine bedeutsame Änderung in der Extraktionsausbeute erzielt werden konnte, deutet dieses darauf hin, daß diese durch die Kinetik des Transports der gebundenen Analyten von der Matrix in das Extraktionsmittel bestimmt wurde (HAWTHORNE *et al.*, 1993, 1995; BOWADT *et al.*, 1995). Untersuchungen von BARNABAS *et al.* (1994) und ASHRAF-KHORASSANI *et al.* (1992), bei denen ebenfalls Extraktionen mit unterschiedlichen Flußraten durchgeführt wurden, ergaben übereinstimmende Ergebnisse.

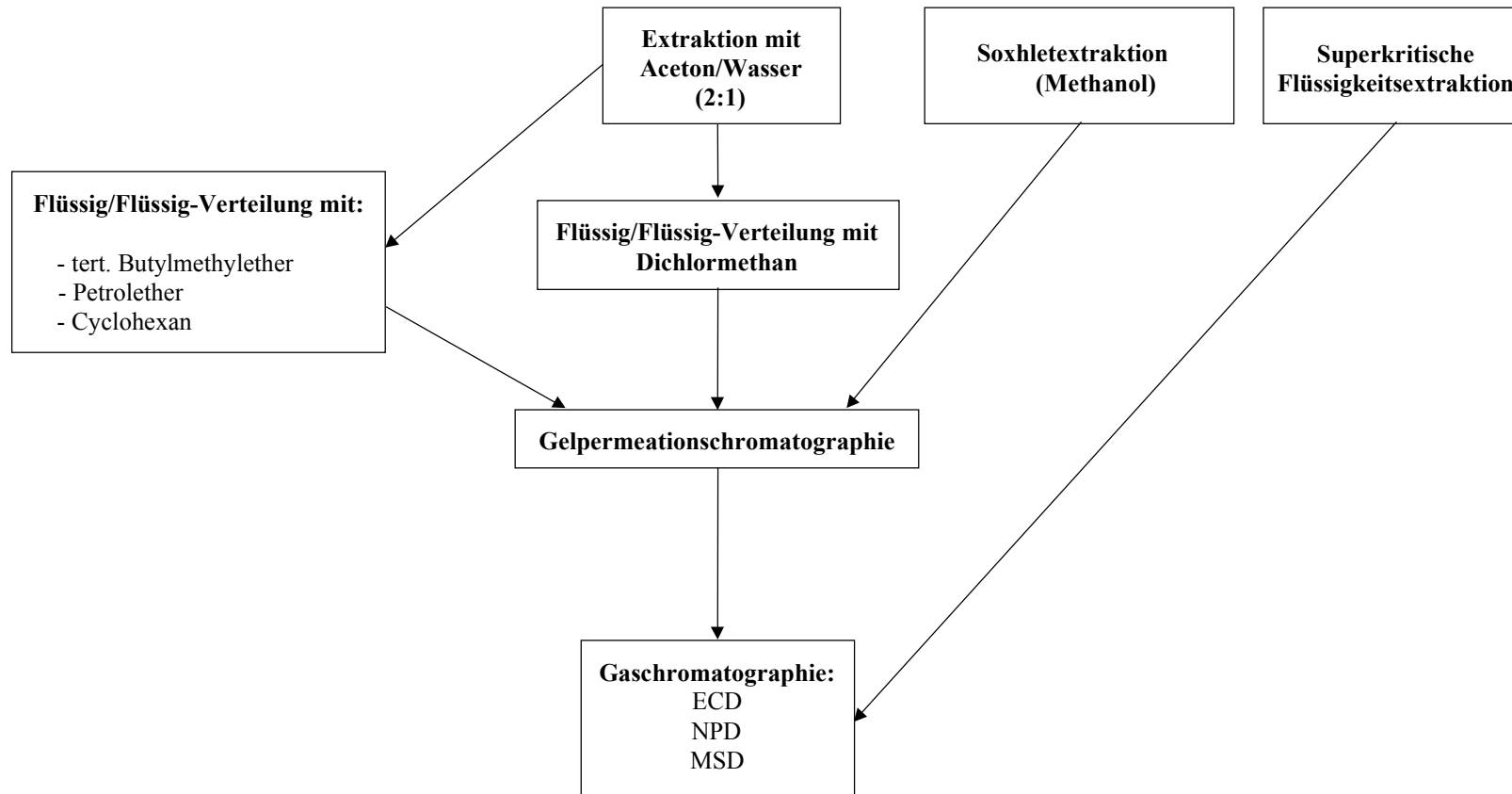


Abbildung 5.1: Übersicht der Methoden zur Extraktion von PSM-Wirkstoffen in Böden

Tabelle 5.1: WFR [%] der ECD-detektierbaren Wirkstoffe aus Zusatzversuchen (1 mg/kg) mit Boden NW und NK bei unterschiedlichen CO₂-Flüssen

	WFR [%]		
Probe	1. Extraktion	2. Extraktion	gesamt
NW1 - 2 mL CO₂/min			
Lindan	85	n.n.	85
Triallat	85	n.n.	85
Parathion	88	n.n.	88
Fenvalerat	80	18	98
Deltamethrin	80	20	100
NW2 - 1 mL CO₂/min			
Lindan	80	8	88
Triallat	80	8	88
Parathion	83	5	88
Fenvalerat	78	15	93
Deltamethrin	78	15	93
NK3 - 2 mL CO₂/min			
Lindan	55	18	73
Triallat	38	20	58
Parathion	55	15	70
Fenvalerat	58	10	68
Deltamethrin	55	13	68
NK4 - 1 mL CO₂/min			
Lindan	53	20	73
Triallat	35	18	53
Parathion	53	20	73
Fenvalerat	68	13	81
Deltamethrin	65	13	78

n.n. = nicht nachweisbar

Aus den Ergebnissen der Zusatzversuche wird deutlich, daß aus tonigem Schluff (NK) im ersten Extraktionsschritt weniger Analyten freigesetzt wurden als aus schluffigen Sand (NW). Das spiegelt sich auch darin wider, daß bei dieser Bodenart durchgängig 10-20 % aller dotierten Ausgangsverbindungen erst im Extrakt des zweiten Extraktionsschrittes gefunden wurden. Weitere Untersuchungen zum Extraktionsverhalten sind in **Kapitel 5.1.6** aufgeführt.

5.1.2 Einfluß von CO₂-Dichte und Extraktionsdauer

Die Erhöhung der CO₂-Dichte im ersten Extraktionsschritt (Methode B03, **Anhang**) von 0,70 auf 0,87 g/mL und die Verlängerung der statischen und dynamischen Extraktionszeit um 3 bzw. 10 min führten vor allem bei den Zusatzversuchen mit tonigem Schluff zu einem Anstieg der WFR (**Tabelle 5.2**).

Tabelle 5.2: WFR [%] der ECD-detektierbaren Wirkstoffe in den Zusatzversuchen (1 mg/kg) mit Boden NW und NK (CO₂-Dichte: 0,87 g/mL)

	WFR [%]		
Probe	1. Extraktion	2. Extraktion	gesamt
NW5			
Lindan	91	n.n.	91
Triallat	90	n.n.	90
Parathion	86	n.n.	86
Fenvalerat	77	n.n.	77
Deltamethrin	99	n.n.	99
NK7			
Lindan	73	10	83
Triallat	58	15	73
Parathion	73	13	86
Fenvalerat	80	13	93
Deltamethrin	74	13	87

n.n. = nicht nachweisbar

Insbesondere ist ein Anstieg der WFR im ersten Extraktionsschritt zu beobachten. Im Vergleich zum Versuch NK3 wurde in Versuch NK7 für den Wirkstoff Lindan die WFR im ersten Schritt von 55 % auf 73 % und für Triallat von 38 % auf 58 % verbessert. Auch hier war zu beobachten, daß bei den Proben mit tonigem Schluff ein nicht zu vernachlässigender Anteil von 10-15 % der Analyten erst im zweiten Extraktionsschritt freigesetzt wurde. Dagegen wurde aufgrund der geänderten Extraktionsbedingungen bei Proben mit schluffigem Sand (NW5) der gesamte extrahierte Anteil bereits im Eluat des ersten Schrittes wiedergefunden. Ein gleichartiger Anstieg der Extraktionsausbeute durch Dichteerhöhung wurde u. a. von LOCKE (1993) beobachtet. Durch Erhöhung der Dichte von 0,4 g/mL auf 0,8 g/mL stieg dort die WFR von 76 auf 83 % an, bei gleichzeitig verbesserter Reproduzierbarkeit. Generell ist für PSM die Tendenz zu beobachten, daß bei größeren Extraktionsmitteldichten höhere Extraktionsausbeuten erzielt werden (SNYDER *et al.*, 1993).

5.1.3 Einsatz von organischen Lösemitteln als Modifier

Das für die SFE meistgebrauchte Extraktionsmittel CO₂ ist relativ unpolar und daher ein geeignetes Lösemittel für die Extraktion von nicht- bis leicht-polaren Substanzen. Das Polari-tätsspektrum der im Gebrauch befindlichen PSM-Wirkstoffe hat sich allerdings im Laufe der Jahre verändert. Es wurden viele polare funktionelle Gruppen eingeführt, die sehr feste Bin-dungen mit der Matrix Boden eingehen. Eine Extraktion dieser Wirkstoffe ist daher erschwert. Das Extraktionsmittel muß stärkere Wechselwirkungen mit der Matrix eingehen als die Ana-lyten, so daß letztere leichter von der Matrix desorbiert und im Extraktionsmittel gelöst

werden können. Die gezielte Zugabe eines Co-Lösemittels (Modifier) zum überkritischen Fluid kann die Löslichkeit polarer Wirkstoffe und die Fähigkeit des Fluids, Analyten von den aktiven Stellen der Matrix zu verdrängen, erhöhen. Der Modifier übt stärkere Wechselwirkungen mit der Matrix aus oder liefert Komponenten, die die gleichen Wechselwirkungen wie die Analyten ausüben, aber im Vergleich zu ihnen im großen Überschuß im Extraktionsmittel vorhanden sind (HÖFLER, 1994). Damit geht er zu den Wechselwirkungen mit dem Extraktionsmittel, zum anderen aber auch mit der Matrix ein und erhöht somit die Extraktionsausbeute (FAHMY *et al.*, 1993, BERGLÖF, 1997).

Häufig werden Alkohole, Aceton, Wasser oder Ethylacetat als Modifier eingesetzt (LEE und MARKIDES, 1990). LANGENFELD *et al.* (1994) überprüften unterschiedliche binäre und ternäre Gemische auf die Tauglichkeit für die Verwendung in der SFE und stellten fest, daß sich z. B. saure oder basische Modifier gut für die Extraktion von PCBs eignen. Durch den Zusatz von Methanol als Modifier konnte bei gealterten Bodenproben die Extraktionsausbeute erheblich verbessert werden (CAMEL *et al.*, 1995). Methanol ist auch bei phenolischen Komponenten der am besten geeignete Modifier. Das läßt sich dadurch erklären, daß es sehr effektive Wechselwirkungen mit den aktiven Stellen der Bodenmatrix eingeht und dadurch die Analyten aus ihrer Matrixbindung verdrängt (ASHRAF-KHORASSANI *et al.*, 1995; VAN DER VELDE *et al.*, 1994a).

Während der Methodenentwicklung wurden in Anlehnung an diese Ergebnisse die Auswirkungen einer Zugabe von polaren Lösemitteln als Modifier zunächst anhand von Methanol getestet. 2, 5 oder 8 % Methanol wurden dem Extraktionsmittel zugesetzt. Die daraus resultierenden WFR der ECD-detektierbaren Wirkstoffe für Zusätze der Konzentration 1 mg/kg zu tonigem Schluff und schluffigem Sand sind in **Tabelle 5.3** aufgeführt.

Tabelle 5.3: WFR [%] von ECD-detektierbaren Wirkstoffen aus Zusatzversuchen mit uS und tU in der Konzentrationsstufe 1 mg/kg (2, 5 und 8 % Modifier)

Wirkstoff	WFR [%]					
	uS			tU		
	2 %	5 %	8 %	2 %	5 %	8 %
Lindan	91	92	48	82	90	58
Triallat	97	98	59	79	94	61
Parathion	102	100	63	90	96	49
Fenvalerat	98	107	84	81	96	78
Deltamethrin	98	108	81	81	100	78

Aus der **Tabelle 5.3** wird deutlich, daß sich die Zugabe von 5 % Methanol als Modifier positiv auf die WFR der PSM-Wirkstoffe in beiden Bodenarten auswirkt. Sie liegen für alle Wirkstoffe im Bereich zwischen 90 und 108 %. Ein Absenken der Modifikerkonzentration von 5 auf

2 % Methanol bewirkt bei tonigem Schluff eine Verringerung der WFR auf 79-90 %. Mit der Erhöhung des Modifiziergehaltes auf 8 % geht in beiden Böden eine Senkung der WFR auf 48-84 % einher. Insgesamt betrachtet resultiert aus dem 5-prozentigen Modifiereinsatz eine Verbesserung der Extraktionseffizienz und damit verbunden eine Erhöhung der WFR.

Zur Überprüfung der Extraktionseffizienz der optimierten Methode wurde diese am Stoffspektrum des in **Kapitel 5.4** beschriebenen Feldversuches (Fenpropimorph, Pirimicarb, Parathion und Parathion-methyl) überprüft. Die Ergebnisse dieser Zusatzversuche sind in **Tabelle 5.4** aufgeführt. Es ist zu beobachten, daß die WFR im Boden für Fenpropimorph und Pirimicarb mit 75 und 70 % ($s = 9\%$ - FPM, $s = 5\%$ - PIR) niedriger sind als für Parathion-methyl ($\bar{x} = 92\%$, $s = 9\%$) und Parathion ($\bar{x} = 98\%$, $s = 4\%$). Vergleichende Untersuchungen mit Zusatzversuchen zu Filterpapier konnten diese Tendenz nicht bestätigen. Die WFR für Fenpropimorph und Pirimicarb lagen hier bei 94 und 102 % (Doppelbestimmungen). Die niedrigen WFR bei Zusatzversuchen mit Boden lassen auf substanzspezifische Wechselwirkungen von Fenpropimorph und Pirimicarb mit der Ton- oder Huminstofffraktion schließen. Es kommt hierbei zu stärkeren sorptiven Effekten als bei der Verwendung von Filterpapier.

Tabelle 5.4: WFR [%] von NPD-detektierbaren Wirkstoffen aus Zusatzversuchen mit Boden (n=2) und Filterpapier (n=4) (5 % MeOH)

Wirkstoff	Filterpapier	Boden
Fenpropimorph	94	75 ± 9
Pirimicarb	102	70 ± 5
Parathion-methyl	124	92 ± 5
Parathion	120	98 ± 4

Variation des Modifiers

Um das Extraktionsverhalten der PSM-Wirkstoffe bei Verwendung verschiedener Modifier zu überprüfen, wurden vergleichende Untersuchungen mit Aceton, n-Hexan und Methanol als Zusatz zu CO₂ und mit vier unterschiedlichen Matrices durchgeführt. Am Beispiel des lehmi-gen sandigen Schluffs sind in **Abbildung 5.2** die Ergebnisse für fünf ausgewählte Wirkstoffe in Methoden mit und ohne Modifier exemplarisch dargestellt. Bei Verwendung von nicht-modifiziertem CO₂ war die Extraktionskraft für die PSM-Wirkstoffe nicht ausreichend. Während Fenpropimorph und Pirimicarb in den Eluaten nicht zu detektieren waren, wurden Parathion, Triallat und Fenvalerat nur zu 68-85 % wiedergefunden. Die Verwendung von n-Hexan als Modifier konnte die Extraktionsausbeute lediglich bei Parathion (PTE) auf 94 % erhöhen. Für alle anderen Wirkstoffe ergaben sich durch den Zusatz von Hexan keine positiven Auswirkungen. Bei der Verwendung von Aceton als Modifier konnte die WFR für Pirimicarb

(PIR) auf 57 % erhöht werden, Fenpropimorph (FPM) wurde aber weiterhin nicht detektiert. Bei Verwendung von 5 % Methanol als Modifier konnten WFR zwischen 81 und 109 % für alle hier ausgewählten PSM-Wirkstoffe erzielt werden. Mit den Untersuchungen konnte belegt werden, daß Methanol der am besten geeignete Modifier ist.

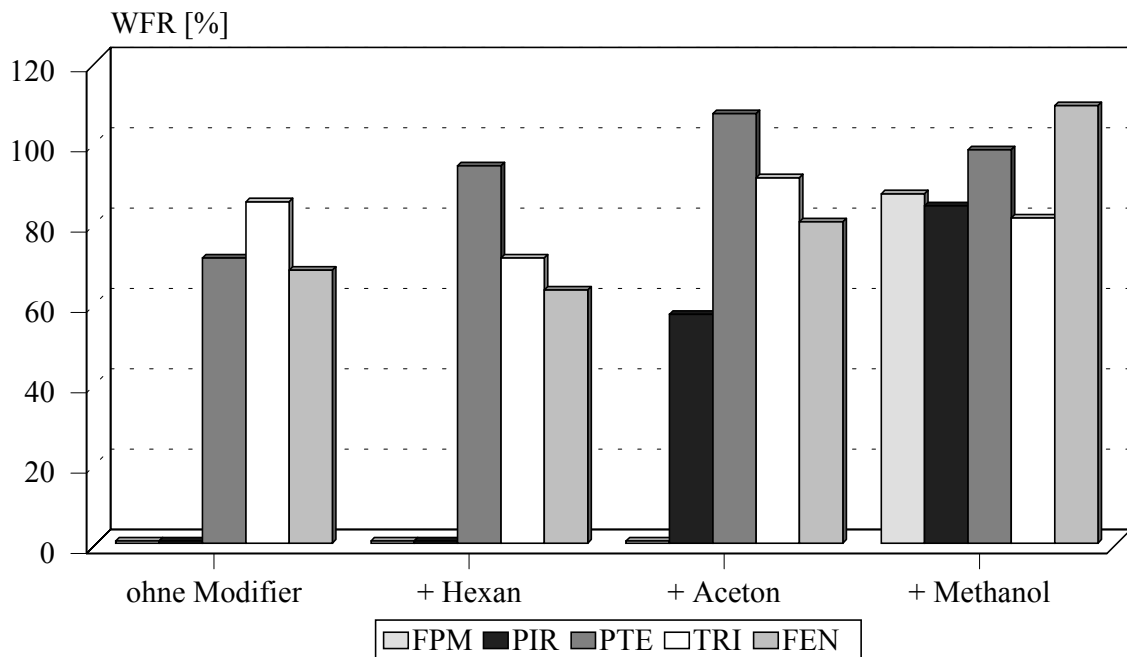


Abbildung 5.2: WFR [%] ausgewählter PSM-Wirkstoffe aus Zusatzversuchen zu FAL-Boden

Zusätzlich zu den Versuchen mit lehmigem sandigem Schluff wurden Zusatzversuche mit schluffigem Sand, tonigem Schluff und Seesand mit ECD- und NPD-detektierbaren Wirkstoffen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Extraktionen sind in **Tabelle 5.5** zusammengefaßt. Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, daß auch hier mit dem Wechsel des Modifiers von Methanol auf n-Hexan oder Aceton keine Steigerung der Extraktionseffizienz einhergeht. Die Ergebnisse für die Extraktion mit Hexan-modifiziertem CO₂ lagen für alle ECD-detektierbaren Substanzen (Lindan, Triallat, Fenvalerat, Deltamethrin und Parathion) bis zu 50 % unter denen mit Methanol-modifiziertem CO₂. Diese Tendenz ist auch bei den übrigen Wirkstoffen zu erkennen. Bei den NPD-detektierbaren Substanzen konnten Fenpropimorph und Pirimicarb mit n-Hexan als Modifier nicht nachgewiesen werden. Bei der Verwendung von Aceton änderten sich die WFR für Lindan in allen Matrices nur geringfügig. Sie sind für Seesand und lsU etwas höher als bei der Verwendung von Methanol. Für alle anderen ECD-detektierbaren Substanzen ist keine Verbesserung festzustellen. Ein ähnliches Ergebnis wurde hinsichtlich der WFR der NPD-detektierbaren Substanzen erzielt. Fenpropimorph und Pirimi-

carb wurden bei Verwendung von Aceton nicht oder nur bis zu 57 % wiedergefunden, wohingegen das Ergebnis für Parathion-methyl mit dem des Methanol-modifiziertem CO₂ vergleichbar ist. Die WFR für Parathion-methyl liegen für alle Proben und Matrices zwischen 76 und 124 %.

Tabelle 5.5: WFR [%] der PSM-Wirkstoffe aus dem Modifier-Test (Zusätze 1 mg/kg)

Matrix	Modifier	WFR [%]							
		LIN	TRI	FEN	DEL	PTE	FPM	PIR	PTM
Seesand	Methanol	95	100	95	91	115	75	89	123
Seesand	n-Hexan	60	53	38	34	104	n.n.	n.n.	112
Seesand	Aceton	100	97	71	63	110	n.n.	n.n.	120
lsU	Methanol	77	81	109	112	98	87	84	100
lsU	n-Hexan	83	71	63	63	94	n.n.	n.n.	110
lsU	Aceton	101	91	80	78	107	n.n.	57	124
uS	Methanol	77	80	111	113	110	78	93	116
uS	n-Hexan	60	52	48	49	88	n.n.	n.n.	93
uS	Aceton	81	74	75	76	98	n.n.	41	115
tU	Methanol	90	88	102	101	112	110	105	115
tU	n-Hexan	88	67	48	45	64	n.n.	n.n.	76
tU	Aceton	78	62	70	69	86	n.n.	45	103

n.n. = nicht nachweisbar

Methanol lieferte für alle hier verwendeten PSM-Wirkstoffe durchgängig akzeptable WFR. Untersuchungen von LEVY *et al.* (1993) führten zu entsprechenden Ergebnissen. Bei der Extraktion von PAHs und Insektiziden (Aldrin, Endrin, p,p'-DDT) aus Böden mit unterschiedlichen Modifiern stellte sich Methanol als das am besten geeignete Co-Solvens heraus. Die WFR von Organochlor- und Organophosphor-Verbindungen aus Böden konnten durch Methanol-modifiziertes CO₂ ebenfalls erhöht werden (LOPEZ-AVILA *et al.*, 1990 SKOPEC *et al.*, 1993). Aufgrund der hier gewonnenen Erkenntnisse wurde für alle folgenden Untersuchungen ausschließlich Methanol als Modifier angewendet.

5.1.4 Variation der Extraktionstemperatur

Bei den bisher beschriebenen Untersuchungen waren große Schwankungen in den WFR für die Wirkstoffe Fenpropimorph und Pirimicarb zu verzeichnen. Daher wurden weitere Versuche zur Methodenoptimierung unternommen. Bei Variation der Extraktionstemperatur

zwischen 40, 60, 80 und 100 °C wurde beobachtet, daß die WFR bei Temperaturen kleiner und größer 60 °C abnahmen. In **Abbildung 5.3** sind exemplarisch die WFR für Parathion-methyl in der Konzentration 0,5 mg/kg dargestellt. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß die bei den bisher beschriebenen Versuchen gewählte Extraktionstemperatur von 60 °C als optimal anzusehen ist. Eine Veränderung führte zu einer Abnahme der WFR. Generell gilt, daß die Solvensstärke und Diffusivität des Extraktionsmittels durch Temperaturanhebung erhöht wird. Wird die Extraktionstemperatur aber bei konstantem Druck erhöht, so sinkt die Dichte des CO₂ und führt damit zu einer Senkung der Extraktionsausbeute. NEMOTO *et al.* (1997) variierten daher die Extraktionstemperatur bei konstanter Dichte und stellten fest, daß die optimale Temperatur zur Extraktion von PSM-Wirkstoffen bei 60 °C lag. Bei der von LEHOTAY und ELLER (1995) entwickelten SFE-Multimethode zur Bestimmung von 46 PSM in Früchten und Gemüse wurde ebenfalls bei einer Temperatur von 60 °C extrahiert. Auch SNYDER *et al.* (1993) arbeiteten bei ihren Untersuchungen heraus, daß der optimale Temperaturbereich für die Extraktion von PSM-Wirkstoffen zwischen 60 und 80 °C liegt. LOCKE (1993) machte die Beobachtung, daß bei thermisch labilen Substanzen eine Extraktionstemperatur von 50 °C nicht überschritten werden sollte. Allgemein ist aber der Einfluß der Temperatur auf Extraktionsausbeuten geringer einzustufen als z. B. der Einfluß der Dichte des Extraktionsmittels oder der des Modifier-Zusatzes.

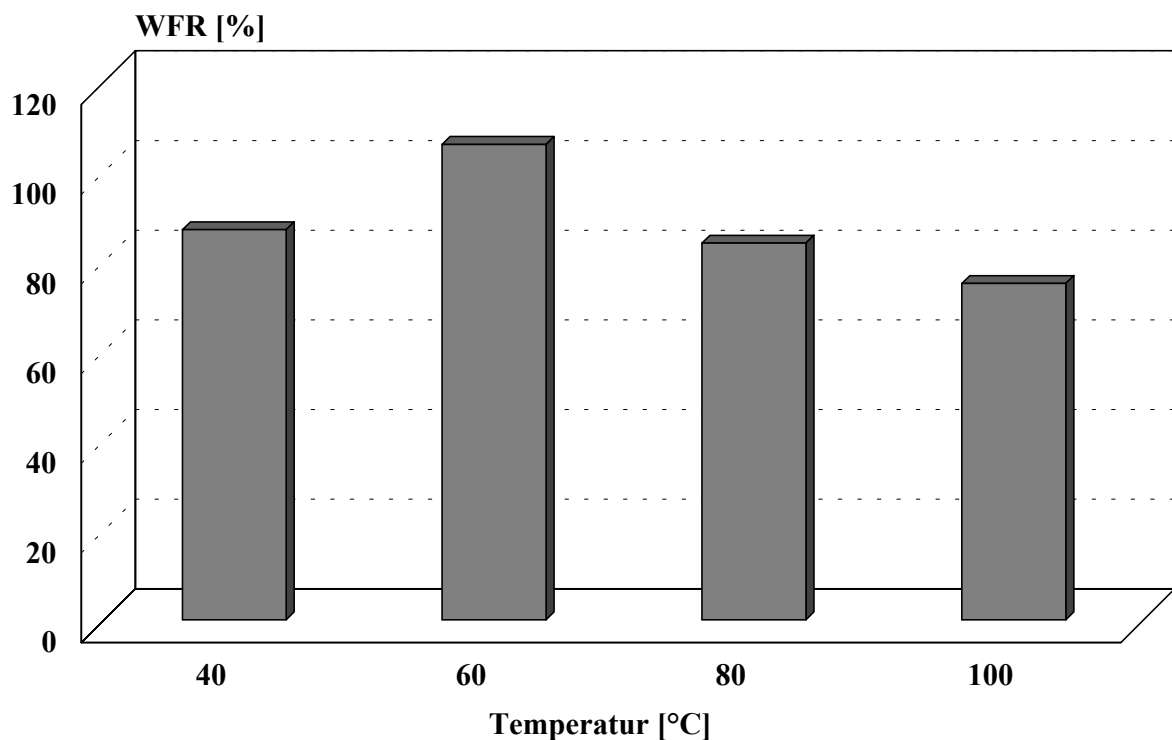


Abbildung 5.3: WFR [%] von Parathion-methyl bei verschiedenen Extraktionstemperaturen

5.1.5 Auswirkung des Wassergehaltes

Anhand von Zusatzversuchen zu schluffigem Sand und tonigem Schluff wurden Untersuchungen zum Einfluß des Wassergehaltes auf die Extraktionseffizienz durchgeführt. Die Wassergehalte des Böden lagen im Bereich von 10 bis 40 % WK_{max}. Die Ergebnisse dieser Zusatzversuche sind in **Tabelle 5.6** wiedergegeben. Ein Einfluß des Wassergehaltes im untersuchten Bereich (uS: 2,7-10,3 %; tU: 3,3-13,2 %) wurde nicht festgestellt. Die Extraktionsausbeuten lagen für alle Wassergehaltsstufen zwischen 93-120 % (uS) und 91-120 % (tU). Unterschiede zwischen den verschiedenen Bodentypen waren nicht zu beobachten. Auch bei Untersuchungen mit Zusätzen in geringen Konzentrationen wurden weder Unterschiede mit unterschiedlichen Böden, noch eine Abhängigkeit vom Wassergehalt festgestellt.

Tabelle 5.6: WFR [%] von ECD-detektierbaren Wirkstoffen aus Zusatzversuchen mit zwei Böden (Wassergehalte 10-40 % WK_{max})

Wirkstoff	10 % WK _{max}	20 % WK _{max}	30 % WK _{max}	40 % WK _{max}
Nienwohlde (uS)				
Lindan	112	117	120	101
Triallat	100	99	107	93
Parathion	104	101	107	97
Fenvalerat	112	103	109	102
Deltamethrin	114	105	110	105
Neuenkirchen (tU)				
Lindan	111	117	115	98
Triallat	103	99	97	91
Parathion	107	101	96	92
Fenvalerat	116	98	98	105
Deltamethrin	120	101	100	109

Um die Extraktion einer Matrix mit hohem Wassergehalt zu erproben, wurden Zusatzversuche mit einem Flußsediment mit einem Wassergehalt von 65 % durchgeführt. Aus **Tabelle 5.7** wird deutlich, daß die WFR mit Werten zwischen 66 und 76 % für das Sediment nicht zufriedenstellend waren. Aufgrund des hohen Wassergehaltes des Sediments ist diese Matrix schwierig zu extrahieren. Sie ist sehr kompakt, und um eine gleichmäßige Durchströmung mit dem Extraktionsmittel zu gewährleisten, muß diese durch Zugabe von Hilfsstoffen wie Natriumsulfat, Seesand oder Hydromatrix getrocknet bzw. aufgelockert werden (HÖFLER, 1994). Diese Technik ist auch aus der Analytik von Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft bekannt. LEHOTAY *et al.* (1995) mischten Kartoffelproben vor der Extraktion mit Hydromatrix und erzielten gute WFR für 40 PSM, unter denen sich neben Organophosphor-Verbindungen, Triazin und Pyrethroiden auch die in dieser Arbeit verwendeten Wirkstoffe Lindan, Parathionmethyl, Parathion und Fenvalerat befanden.

Tabelle 5.7: WFR [%] von PSM-Wirkstoffen in den Zusatzversuchen mit Sediment (SD) in der Konzentrationsstufe 1 mg/kg (Wassergehalt: 65 %)

	SD	SD + Na ₂ SO ₄	SD + Seesand	SD + Seesand + Na ₂ SO ₄	SD+HM
Lindan	73	45	78	113	101
Triallat	67	60	69	93	102
Parathion	76	69	80	99	106
Fenvalerat	66	59	90	103	112
Deltamethrin	68	45	82	105	117

Vor Beginn der Untersuchungen wurden alle Zusatzstoffe auf Blindwerte untersucht. In keinem der untersuchten Materialien waren Blindwerte der zur Dotierung verwendeten PSM-Wirkstoffe festzustellen.

Die Ansätze, in denen Sediment (SD) mit Na₂SO₄ und Seesand oder mit Hydromatrix (HM) versetzt wurde, führten zu WFR von 93 bis 117 %. Im Vergleich dazu waren die WFR für Sediment mit Na₂SO₄ oder Seesand allein mit Werten zwischen 45 und 90 % wesentlich geringer. Die Vermischung des Sediments entweder mit Na₂SO₄-Seesand oder mit Hydromatrix war für die Extraktion sehr gut geeignet.

5.1.6 Einfluß des Bodentypes

Um den Einfluß verschiedener Bodenarten auf die WFR zu bestimmen, wurden Zusätze mit dem NPD-Mix (D4) zu vier unterschiedlichen Matrices (Boden: FAL - lsU, Nienwohlde - uS, Neuenkirchen - tU und Seesand - SEE) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Zusatzversuche sind in **Tabelle 5.8** wiedergegeben.

Tabelle 5.8: WFR [%] der NPD-detektierbaren Wirkstoffe aus Zusatzversuchen (n=4) zu Seesand (SEE) und 3 unterschiedlichen Böden (lsU, uS, tU)

Wirkstoff	mittlere WFR ± s [%]			
	SEE ¹⁾	lsU ¹⁾	uS ²⁾	tU ²⁾
Fenpropimorph	102 ± 3	88 ± 4	93 ± 1	93 ± 2
Pirimicarb	93 ± 3	80 ± 4	82 ± 3	75 ± 4
Parathion-methyl	99 ± 5	76 ± 6	72 ± 13	88 ± 5
Parathion	104 ± 3	82 ± 4	90 ± 6	86 ± 5

¹⁾ Konzentration: 1,00 mg/kg

²⁾ Konzentration: 0,25 mg/kg

Es ist zu erkennen, daß die WFR bei den Zusätzen zu Seesand höher liegen als bei Zusätzen zu den Böden. Für Seesand wurden Werte zwischen 93 und 104 %, mit Standardabweichungen (s) zwischen 3 und 5 % ermittelt. Bei den Böden lagen die WFR zwischen 72 und 93 % (s = 1-13 %). Unterschiede, die Rückschlüsse auf die Bodenzusammensetzung zulassen, sind nicht zu erkennen. Der Tongehalt hatte im untersuchten Bereich von 4-18 % keinen sichtbaren Einfluß auf die WFR. Ebenso war im Bereich von 2-80 % Sandanteil keine Beeinflussung der Extraktionseffizienz festzustellen.

5.1.7 Ergebnisse des Trap- und Elutionsmitteltests

Neben der Substanzfreisetzung im Extraktionsschritt spielen auch die quantitative Analytanreicherung aus dem Extraktionsfluid in den mit unterschiedlichen Sorbentien gefüllten Traps sowie die vollständige Elution mit einem geeigneten Lösemittel eine wichtige Rolle für den Einsatz der SFE in der quantitativen Analyse. Daher wurden verschiedene Trap-Materialien und Elutionsmittel systematisch getestet. Alle Trap-Materialien, Stahlkugeln (SK), Octadecylsilan- (ODS), Cyano- (CN) und Diol-modifizierte Kieselgele sowie Tenax wurden jeweils mit n-Hexan, Ethylacetat, Aceton oder Methanol als Elutionsmittel und der optimierten Methode B48 (**Anhang**) mit 5 % Methanol als Modifier getestet. Um Interferenzen mit Komponenten der Bodenmatrix auszuschließen, wurden die Zusatzversuche mit Seesand durchgeführt.

Die Ergebnisse sind als mittlere WFR und Standardabweichungen in **Tabelle 5.9** zusammengefaßt. Einzelergebnisse befinden sich im Anhang (**Tabelle 8.3 und 8.4**). Aus dieser Gesamtübersicht wird deutlich, daß nicht alle Elutionsmittel und Trap-Materialien für die ausgewählten Leitchemikalien anwendbar sind. Aufgrund des breiten Spektrums an physikochemischen Eigenschaften der PSM-Wirkstoffe ist die Anwendbarkeit der verschiedenen Materialien eingeschränkt.

Unter Berücksichtigung aller sich ergebender Kombinationen wurden die besten Ergebnisse bei Verwendung der DIOL-Trap erzielt, gefolgt von der ODS-Trap. Die WFR der PSM-Wirkstoffe lagen für alle Elutionsmittel zwischen 70 und 120 % mit Standardabweichungen bis max. 17 %. Im direkten Vergleich aller getesteten Eluenten sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

Tabelle 5.9: WFR [%] und Standardabweichungen (s) [%] (n=4) der PSM-Wirkstoffe aus dem Trap- und Elutionsmitteltest

Trap	Eluent	WFR [%]							
		s [%]							
		FPM	PIR	PTM	PTE	LIN	TRI	FEN	DEL
ODS	Hexan	102	57	104	105	n.a.	96	94	89
		9	20	10	13	-	2	4	5
ODS	EA	67	86	91	89	n.a.	92	99	88
		6	8	14	13	-	4	8	9
ODS	Aceton	2	93	97	93	n.a.	100	97	93
		2	0	1	1	-	1	7	8
ODS	MeOH	92	106	116	116	n.a.	113	77	62
		6	4	5	3	-	8	5	7
CN	Hexan	55	90	104	106	125	114	106	103
		40	8	5	5	4	5	2	2
CN	EA	3	101	115	115	140	109	121	141
		6	8	9	11	10	5	4	5
CN	Aceton	10	90	97	97	138	110	108	107
		5	1	3	2	5	4	5	6
CN	MeOH	55	91	98	100	90	114	101	81
		4	2	3	2	1	8	24	24
SK	Hexan	93	77	71	94	16	19	98	92
		1	7	8	7	3	2	1	4
SK	EA	94	83	79	98	17	21	79	77
		7	1	9	2	10	8	5	8
SK	Aceton	85	69	66	86	18	26	92	68
		8	8	6	6	2	3	2	33
SK	MeOH	96	74	78	95	19	33	33	18
		6	5	9	6	2	4	3	3
DIOL	Hexan	102	93	89	95	113	111	79	70
		1	4	13	15	8	3	2	5
DIOL	EA	102	93	99	104	112	99	100	93
		3	3	5	3	3	2	5	6
DIOL	Aceton	108	98	103	108	118	105	111	110
		3	2	6	4	11	7	5	7
DIOL	MeOH	103	93	96	100	120	104	99	87
		4	3	7	8	4	7	15	17
Tenax	Hexan	102	86	64	96	118	106	90	74
		4	3	19	2	4	5	4	4
Tenax	EA	97	90	100	100	120	112	97	92
		3	2	5	6	13	13	2	3
Tenax	Aceton	99	92	101	101	126	101	94	91
		3	3	1	2	11	8	11	13
Tenax	MeOH	87	85	91	69	46	50	7	0
		5	6	10	25	3	3	7	-

n.a.: nicht analysiert

In **Abbildung 5.4** ist eine vergleichende Übersicht der Elutionskraft von n-Hexan und Ethylacetat bei der Verwendung der DIOL-Trap am Beispiel von ausgewählten PSM-Wirkstoffen dargestellt. In der differenzierten Betrachtung der einzelnen Elutionsschritte wird deutlich, daß bei Verwendung von Ethylacetat als Eluent alle Substanzen im ersten Eluat wiedergefunden wurden. Dies bedeutet, daß die Wirkstoffe im ersten Elutionsschritt quantitativ eluiert wurden. Dagegen ist unter Verwendung von n-Hexan als Eluent eine deutliche Verlagerung der Wirkstoffe Pirimicarb, Parathion und Fenvalerat in das zweite Eluat zu beobachten. Dies bedingt zusätzliche Arbeitsschritte im weiteren Verlauf der Aufarbeitung. Die Eluate müssen vereint und das Volumen am Vakuumrotationsverdampfer reduziert werden. Diese Schritte entfallen bei Verwendung von Ethylacetat. Mit WFR zwischen 93 und 112 % ($s = 3-6 \%$) erwies es sich im Vergleich zu allen anderen Lösemitteln als effektivster Eluent.

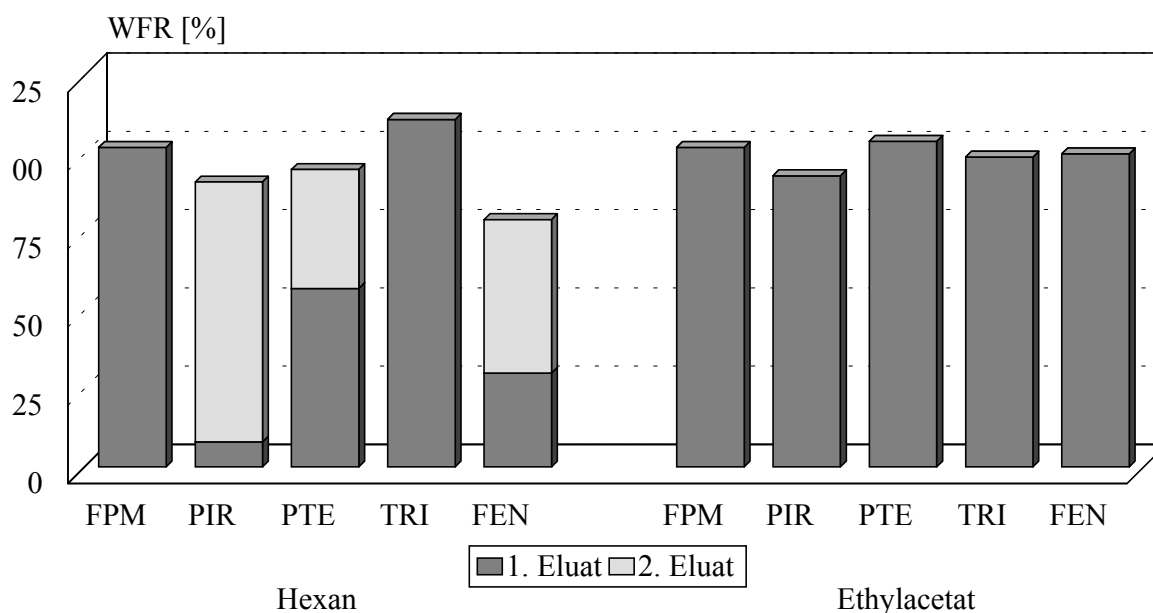


Abbildung 5.4: Vergleich der Elutionskraft von n-Hexan und Ethylacetat bezüglich ausgewählter PSM-Wirkstoffe (DIOL-Trap)

Die Ergebnisse, die unter Verwendung der ODS-Trap erzielt wurden, sind nicht für alle Wirkstoffe zufriedenstellend. Wie auch schon in den vorangegangenen Untersuchungen fällt auf, daß für die Wirkstoffe Fenpropimorph und Pirimicarb keine quantitative Elution im ersten Schritt erzielt wurde. Diese Substanzen konnten auch in den Extrakten der nachgeschalteten Elutionen nachgewiesen werden. Ein ähnliches Verhalten war bei den ECD-detektierbaren Substanzen nicht zu beobachten. Die Elution mit allen Lösemitteln verlief dort bereits im ersten Schritt quantitativ. Damit ist die ODS-Trap für die hier getesteten ECD-detektierbaren

Substanzen anwendbar, und die Wahl des Elutionsmittel spielt eine untergeordnete Rolle. Bei den Untersuchungen mit der ODS-Trap wurde der Wirkstoff Lindan nicht analysiert.

Bei Betrachtung der Ergebnisse, die mit der CN-Trap erzielt wurden, sind ähnliche Tendenzen zu erkennen wie bei der ODS-Trap. Die mittleren WFR lagen bis auf Fenpropimorph für alle Wirkstoffe bei 90-115 %. Fenpropimorph verteilte sich bei der Elution mit n-Hexan auf alle Eluate, und die WFR waren, wie an den hohen Standardabweichungen deutlich wird, schlecht reproduzierbar. Bei Verwendung von Ethylacetat wurde Fenpropimorph nicht, mit Aceton oder Methanol nur zu einem geringen Prozentsatz und verzögert eluiert. Dagegen war die CN-Trap für die ECD-detektierbaren Substanzen durchgängig geeignet. Lediglich mit n-Hexan und Ethylacetat traten leichte Verschleppungen in das zweite Eluat auf. Insgesamt waren die WFR für diese Substanzen mit Werten zwischen 81 und 140 % ($s = 2-24$ %) akzeptabel. Die CN-Trap war aber, wie schon die ODS-Trap, nicht für alle untersuchten Leitchemikalien gleichzeitig einsetzbar und unterlag daher im direkten Vergleich der DIOL-Trap.

Die Untersuchungen mit der Tenax-Trap lieferten schlechtere Ergebnisse. In **Tabelle 5.9.** (S. 53) wird deutlich, daß die Elutionen mit n-Hexan und Methanol für z. B. Pirimicarb und Parathion zu mittleren WFR von 85 bzw. 69 % führten. Besonders auffällig ist das Absinken der WFR bei Methanol-Elution der ECD-detektierbaren Substanzen. Es wurden lediglich 0-50 % Wiederfindung erzielt, wobei sich diese bei Triallat und Parathion auf beide Eluate der ersten Extraktion verteilten.

Die Ergebnisse, die mit Stahlkugeln als Trap-Material erzielt wurden, sind ebenfalls nicht zufriedenstellend. Die WFR lagen zwischen 16 und 101 %. Besonders schlecht waren die Werte für Lindan und Triallat. Dieses Phänomen läßt sich auf die geringe Rückhaltekraft der Stahlkugel-Trap zurückführen. Die Substanzen brachen auf der Trap durch und gelangten schon vor der Elution in das der Trap nachgeschaltete Abfallgefäß. Auffällig war hier, daß die Elution mit Methanol eine eindeutige Verschlechterung der WFR von Fenvalerat und Deltamethrin lieferte. Während diese Wirkstoffe mit allen anderen Lösemitteln um 80 % wiedergefunden wurden, betrugen die WFR mit Methanol nur 33 bzw. 18 %. Insgesamt waren die WFR für alle Leitchemikalien geringer als zuvor. Pirimicarb verteilte sich zudem über mehrere Fraktionen. Aus den hier gewonnenen Erkenntnissen läßt sich ableiten, daß Stahlkugeln als Trap-Material für die in dieser Arbeit untersuchten Wirkstoffe nicht geeignet sind.

Vergleichbare Ergebnisse lieferten die Untersuchungen von MULCAHEY und TAYLOR (1992). Bei Verwendung einer ODS-Trap wurden wesentlich höhere WFR erzielt als mit einer Stahlkugel-Trap. Arbeiten von KING (1993) zeigten, daß bei der Extraktion von Getreide bessere Ergebnisse erzielt wurden, wenn anstatt der Stahlkugel-Trap eine mit dem Adsorbens Florisil gefüllte Trap verwendet wurde. LEHOTAY und ELLER (1995) entwickelten eine Methode zur Extraktion von 46 PSM-Wirkstoffen, unter denen sich auch die in dieser Arbeit verwendeten Lindan, Parathion, Parathion-methyl, Endosulfan und Iprodion befanden. Während der Methodenentwicklung führten sie vergleichende Untersuchungen mit Glasperlen, die ein ähnliches Verhalten wie Stahlkugeln aufweisen, und ODS-Material durch. Mit ODS wurden

durchgehend 100 % WFR erlangt, was mit Glasperlen nicht erreicht werden konnte. Als weiterer Vorteil der ODS-Trap stellte sich der zusätzliche Reinigungseffekt für die Extrakte heraus. Diese Untersuchungen machen deutlich, wie wichtig die richtige Wahl der Adsorbentien für die Trap ist.

Aus den hier durchgeführten vergleichenden Extraktionen läßt sich folgern, daß einheitliche und reproduzierbare Ergebnisse für alle untersuchten Wirkstoffe nur durch Verwendung der DIOL-Trap und Ethylacetat als Eluent erzielt wurden.

5.1.8 Methodenüberprüfung in Zusatzversuchen mit Radiotracern

Die optimierte Extraktionsmethode (5 % Methanol, DIOL-Trap, Ethylacetat als Eluent) wurde anhand eines Zusatzversuches mit radioaktiv-markiertem Fenpropimorph auf ihre Effizienz überprüft. Die Bilanz in **Tabelle 5.10** zeigt, daß 88 % des dotierten Wirkstoffes im Eluat wiedergefunden wurden. 7 % verblieben auf der Probe und wurden durch Verbrennung als $^{14}\text{CO}_2$ freigesetzt. Weitere 2 % wurden in den Kühlfallen des Systems detektiert. Sie wurden beim Spülen der Trap nachträglich eluiert. Dieser Anteil geht bei einer routinemäßig durchgeführten Extraktion in das Abfallgefäß. Insgesamt ergibt sich bei der Erstellung der Bilanz eine Wiederfindung von 97 %, was die Eignung der Methode für die Extraktion von Fenpropimorph belegt.

Tabelle 5.10: Bilanz der SFE mittels Zusatzversuch mit ^{14}C -Fenpropimorph zu Seesand

FPM	Aktivität [Bq]	WFR [%]
Dotiert	3850	
Eluat	3380	88
nicht extrahiert	278	7
Kühlfalle	90	2
Σ FPM	3748	97

5.1.9 Zusammenfassung der SFE-Methodenentwicklung

Zur Entwicklung einer optimierten Methode, die auf alle in dieser Arbeit ausgewählten PSM-Wirkstoffe des Mix D3 und D4 (Fenpropimorph, Pirimicarb, Parathion-methyl, Parathion, Lindan, Triallat, Fenvalerat und Deltamethrin) anwendbar ist, wurden zunächst die in **Tabelle 5.11** aufgeführten Parameter variiert.

Tabelle 5.11: Variationsbereiche der SFE-Parameter in der Methodenentwicklung

Parameter	Bereich
CO ₂ -Dichte	0,5-0,88 g/mL
CO ₂ -Druck	1,5-3,8·10 ⁷ Pa
CO ₂ -Fluß	1-3 mL/min
Extraktionstemperatur	40-100 °C
statische Extraktionszeit	0-15 min
dynamische Extraktionszeit	10-90 min

Zusätzlich dazu wurde der Einsatz der Lösemittel Methanol, n-Hexan und Aceton als Modifizier im Bereich von 2-8 % getestet. Ferner wurden ODS-, Cyano-, DIOL-, Tenax- und Stahlkugel-Traps unter Verwendung von n-Hexan, Ethylacetat, Aceton und Methanol als Eluenten auf ihre Effizienz überprüft.

Die Untersuchungen ergaben, daß die effektivste Methode die Verwendung einer DIOL-Trap, 5 % Methanol als Modifizier und Ethylacetat als Eluent beinhaltet. Sie verläuft in zwei Extraktionsschritten mit jeweils einer statischen und dynamischen Phase. Der zweite Extraktionsschritt ist eine Sicherheitsextraktion, die zur Überprüfung der Vollständigkeit der ersten Extraktion dient. Mit dieser Kombination wurden für alle Leitchemikalien einheitliche und reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Es ergeben sich somit die in **Tabelle 5.12** aufgeführten Parameter.

Tabelle 5.12: Parameter der optimierten SFE-Methode (B_{End})

Parameter	Einstellung
CO ₂ -Dichte:	0,88 g/mL
CO ₂ -Druck:	3,8·10 ⁷ Pa
CO ₂ -Fluß:	2 mL/min
Extraktionstemperatur:	60 °C
Extraktionszeit:	1) 10 min statisch, 30 min dynamisch 2) 2 min statisch, 10 min dynamisch
Trap-Material:	diol-modifiziertes Kieselgel
Modifizier:	5 % Methanol
Nozzle-Temperatur:	66 °C (Extraktion) / 40 °C (Elution)
Trap-Temperatur:	66 °C (Extraktion) / 40 °C (Elution)
Elutionsmittel:	1 mL Ethylacetat je Extraktionsschritt (0,5 mL/min)
Spülschritt:	5 mL Aceton, 5 mL Ethylacetat (2 mL/min)

Bei Zusatzversuchen wurde die Dotierung mit kleinen Volumina der Substanzen durchgeführt. Dafür wurden ca. 4 g Boden tropfenweise mit 20-40 µL des Dotierstandards versetzt

und anschließend, nach Verdampfen des Lösemittels, mit ca. 0,8 g Hydromatrix (oder wahlweise 4 g Natriumsulfat) vermischt, in die Extraktionshülsen gefüllt und extrahiert. Mit dieser Methode wurden alle in den folgenden Kapiteln beschriebenen Extraktionen durchgeführt.

5.2 Ersatz von Dichlormethan in der konventionellen Bodenanalytik

In früheren Studien von KOINECKE *et al.* (1994) war bei der Extraktion von Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft Dichlormethan erfolgreich substituiert worden. Daher wurde eine solche Substitution aus toxikologischen und ökotoxikologischen Erwägungen auch bei der gewählten Referenzmethode für die Bodenextraktion (DIECKMANN *et al.* 1993, 1996) vorgenommen. Hierfür wurden alternative Lösemittel für den Flüssig/Flüssig-Verteilungsschritt der Schüttel-extraktion getestet (**Abbildung 5.1, S. 42**).

In **Tabelle 5.13** sind die Ergebnisse von Zusatzversuchen mit ECD-detektierbaren PSM-Wirkstoffen zu tonigem Schluff (tU) aufgeführt. Die mit der Referenzmethode unter Verwendung von Dichlormethan (DM) erzielten WFR zeigen mit Werten von 78-107 % eine geringe Schwankungsbreite.

Tabelle 5.13: WFR [%] aus Zusätzen zu tU in den Konzentrationen 1,0 (A) und 0,1 (B) mg/kg (ECD-detektierbare Substanzen)

Wirkstoff	WFR [%]							
	DM		PE		CH		MTBE	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Lindan	99	BW	91	103	98	92	87	92
Chlorthalonil	80	78	76	67	81	41	73	51
Triallat	89	BW	84	72	86	68	78	68
Vinclozolin	85	91	90	109	101	102	88	97
Dichlofluanid	80	80	78	88	62	46	64	53
Parathion	91	107	92	118	106	113	95	113
Triadimefon	90	103	93	121	105	104	91	97
Metazachlor	88	101	91	119	106	110	93	111
Pendimethalin	84	83	89	94	98	91	87	92
α -Endosulfan	84	83	89	102	99	92	86	91

BW = Blindwert > 30% daher keine Auswertung möglich (DFG, 1991b)

Bei Zusätzen in der niedrigen Konzentrationsstufe traten bei Lindan und Triallat matrixbedingte Blindwerte, die größer als 30 % des Meßwertes waren, auf. Es wurden Matrixbestand-

teile coextrahiert, die sich während der chromatographischen Auftrennung mit den Wirkstoffen überlagerten und zu erhöhten Werten führten. Dadurch war eine Auswertung dieser zwei Wirkstoffe nicht möglich. Im Vergleich der nicht chlorhaltigen Lösemittel tert. Butylmethylether (MTBE), Cyclohexan (CH) und Petrolether (PE) (**Tabelle 5.14**) fallen keine signifikanten Unterschiede auf. Die WFR mit den jeweiligen Solventien liegen mit Ausnahme von Dichlofluanid im Bereich von 60-105 % (MTBE), 72-122 % (CH) und 75-128 % (PE). Auffällig war, daß für den Wirkstoff Dichlofluanid niedrigere WFR bestimmt wurden. Diese Beobachtung wurde sowohl bei Zusatzversuchen mit schluffigem Sand (uS), als auch tonigem Schluff gemacht. Der Effekt ist auf substanzspezifische Verluste im Aufarbeitungsprozeß zurückzuführen, die sich stärker bei Zusätzen in niedrigen Konzentrationsstufen bemerkbar machen. Dieses spiegelt sich in den Dichlofluanid-WFR von 46 % für CH und 53 % für MTBE wider. Ähnlich niedrige WFR bei Zusätzen in geringeren Konzentrationsstufen waren auch für den Wirkstoff Chlorthalonil zu beobachten.

Tabelle 5.14: WFR [%] aus Zusätzen zu uS in den Konzentrationen 1,0 (A) und 0,1 (B) mg/kg (ECD-detektierbare Substanzen)

Wirkstoff	WFR [%]							
	DM		PE		CH		MTBE	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Lindan	90	92	92	92	97	98	89	83
Chlorthalonil	82	72	89	75	91	72	83	60
Triallat	85	92	95	102	93	99	90	87
Vinclozolin	91	94	93	92	99	99	91	85
Dichlofluanid	72	52	82	80	75	62	74	38
Parathion	90	106	101	117	99	114	98	103
Triadimefon	92	113	104	123	99	117	97	101
Metazachlor	90	113	106	128	100	122	98	105
Pendimethalin	92	97	96	102	99	96	91	80
α -Endosulfan	88	88	90	89	96	94	89	82

In **Tabelle 5.14** sind die WFR aller Zusatzversuche zu schluffigem Sand (uS) aufgeführt. Die Quantifizierung erfolgte hier sowohl über GC/ECD als auch über GC/MS. Die WFR aller Extraktionsvarianten bewegten sich, mit Ausnahme des Wirkstoffs Dichlofluanid, zwischen 60 und 128 %. Wie zuvor bei den Zusätzen zu tonigem Schluff sind die Ergebnisse auf den Konzentrationsniveaus für die Lösemittelvarianten vergleichbar. Im direkten Vergleich der Ergebnisse beider getesteten Bodenarten konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Es gibt keine Hinweise darauf, daß die unterschiedliche Zusammensetzung der Böden die Extraktionseffizienz der verwendeten Lösemittel beeinflusst. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die

Bestimmung der WFR von NPD-detektierbaren Substanzen lediglich schluffiger Sand als Probenmatrix eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Zusatzversuche sind in **Tabelle 5.15** aufgeführt.

Tabelle 5.15: WFR [%] aus Zusätzen zu uS in den Konzentrationen 1,0 (A) und 0,1 (B) mg/kg (NPD-detektierbare Substanzen)

Wirkstoff	WFR [%]							
	DM		PE		CH		MTBE	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Iprodion	87	66	90	75	98	76	82	69
Mevinphos	113	139	110	147	117	135	105	117
Triallat	94	101	96	108	107	101	101	87
Terbuthylazin	102	102	103	122	115	110	107	99
Fenpropimorph	96	86	96	99	108	102	96	86
Pirimicarb	95	88	97	102	109	99	100	86
Parathion	108	113	112	133	118	124	110	112
Pendimethalin	102	88	104	94	114	103	104	98

Die WFR, die mit der Referenzmethode (DM) erzielt wurden, bewegten sich im Bereich zwischen 87 und 113 % (1 mg/kg) sowie 66 und 139 % (0,1 mg/kg). Im Vergleich dazu lagen die Werte für die Aufarbeitung mit Cyclohexan zwischen 98 und 117 % bzw. 76 und 135 %. Für den Wirkstoff Iprodion sanken die WFR aller Ansätze mit Abnahme der dotierten Konzentration. Gegenläufiges ist für Mevinphos zu beobachten, wo sich der Anstieg in Werten von 110 % (1 mg/kg) im Vergleich zu 147 % (0,1 mg/kg) bei der Verwendung von Petrolether in der Flüssig/Flüssig-Verteilung widerspiegelt.

Auch für die NPD-detektierbaren Wirkstoffe war die Streuung der WFR im niedrigen Konzentrationsbereich mit Werten von 66-147 % größer als bei höher konzentrierten Zusätzen (82-118 %). Insgesamt gesehen waren die mit ECD-detektierbaren Wirkstoffen erzielten Ergebnisse denen der NPD-detektierbaren Substanzen vergleichbar. Es waren keine signifikanten Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Lösemittelvarianten zu beobachten.

Allein auf Grundlage der WFR in diesen Zusatzversuchen konnte keine Empfehlung für einen speziellen Lösemittelsubstituenten ausgesprochen werden. Entscheidende Kriterien in der Auswahl des geeigneten Ersatzlösemittels sind Punkte wie Handhabbarkeit und eventuelle Arbeitseinsparung durch Reduzierung der Analysenschritte. Unter Betrachtung dieser Kriterien war Cyclohexan als der geeignete Ersatz für Dichlormethan anzusehen. Da Cyclohexan im Eluentengemisch der GPC enthalten ist, entfällt bei dessen Verwendung in der Flüssig/Flüssig-Verteilung ein Umlösevorgang zur Vorbereitung der Extrakte für die GPC. Bislang mußten die in der Flüssig/Flüssig-Verteilung verwendeten Lösemittel durch CH/EA (1:1)

ersetzt werden. Nun muß lediglich das Aceton vollständig entfernt werden. Dem auf < 2 mL eingeeengten Extrakt werden dann 2,5 mL Ethylacetat zugefügt und die Lösung mit Cyclohexan auf 5 mL aufgefüllt. Somit ist das für die GPC benötigte Verhältnis von CH/EA im Verhältnis 1:1 (V/V) hergestellt. Bei Verwendung anderer Lösemittel in der Flüssig/Flüssig-Verteilung muß der Extrakt entweder bis zur Trockene eingeeengt oder durch mehrmaliges Einengen der Probe und Zugabe von CH/EA in das GPC-Lösemittelgemisch umgelöst werden.

Bei Verwendung von MTBE traten im Vergleich zu den anderen Lösemitteln Schwierigkeiten im Trocknungsschritt auf. Das Trocknen der organischen Phase bedurfte einer größeren Menge Natriumsulfat als es bei Cyclohexan, Dichlormethan oder Petrolether der Fall war. Zusätzlich war zu beobachten, daß sich beim Umlösen in Cyclohexan/Ethylacetat eine Phasentrennung vollzog und sich geringe Mengen Wasser am Boden des Kolbens absetzten. Dieses mußte dann unter Zuhilfenahme eines kleinen Scheidetrichters abgetrennt und die organische Phase nachgetrocknet werden.

Aufgrund dieser Erfahrungen ist Cyclohexan für die getesteten Wirkstoffe, die repräsentativ für einen weiten Bereich der PSM stehen, als Extraktionsmittel am besten geeignet. Aus der vergleichenden Gegenüberstellung der Ergebnisse dieser Untersuchungen und aus den Ergebnissen von KOINECKE (1992) läßt sich die Aussage treffen, daß der Ersatz des Lösemittels Dichlormethan im Bereich der Rückstandsanalytik sowohl für Lebensmittel pflanzlicher Herkunft als auch für die Matrix Boden möglich ist.

Dies bestätigten auch Untersuchungen von SPECHT *et al.* (1995), die in der S19 Multimethode für pflanzliche Lebensmittel bei der Flüssig/Flüssig-Verteilung Dichlormethan inzwischen durch Cyclohexan/Ethylacetat substituierten. Sie erhielten mit dieser Methode bei Zusatzversuchen mit Lindan zu Weintrauben und Gurken WFR zwischen 85 und 103 % sowie für Deltamethrin zwischen 78 und 99 %. WFR für Triallat lagen bei Paprika zwischen 75-102 % und bei Weizenmehl im Bereich von 84 bis 95 %. Insgesamt wurden Zusatzversuche mit 101 Wirkstoffen an bis zu sechs verschiedenen Probenmatrizes durchgeführt. Es konnten keine signifikanten Unterschiede in den WFR der variierten und der Originalmethode (mit Dichlormethan) festgestellt werden.

Zusätzliche Bemühungen gab es auf dem Gebiet der on-line Methoden. ANDERSON und PÄLSHEDEN (1991) sowie STEINWANDTER *et al.* (1992a, 1992b) entwickelten Methoden, in denen der Extraktions- und Flüssig/Flüssig-Verteilungsschritt in einem Arbeitsgang verbunden sind. Als Lösemittel wird hierbei Ethylacetat verwendet. Die mit diesen Methoden erzielten Ergebnisse lassen darauf schließen, daß auch diese Methoden vielseitig einsetzbar sind. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß die Verwendung von Ethylacetat auch einige Schwierigkeiten und Nachteile mit sich bringt. So fallen z. B. durch Verschleppung von Wasser meist zusätzliche aufwendige Trockenschritte an (KOINECKE *et al.*, 1994, SPECHT *et al.*, 1995), und die Verwendung ist daher als weniger praktikabel anzusehen.

Die in diesem Kapitel entwickelte, aus toxikologischer Sicht verbesserte Schüttelmethode, wurde in den folgenden vergleichenden Untersuchungen zur Extraktionseffizienz von SFE und konventionellen Methoden angewendet.

5.3 Auswertung des Labor-Batchversuchs mit ECD-detektierbaren PSM-Wirkstoffen

Anhand von gewachsenen Rückständen aus einem Labor-Batchversuch wurde die Effizienz der optimierten SFE-Methode mit der Schüttelmethode und der Soxhletextraktion verglichen. Hierbei wurde getestet, ob die SFE auch bei unter Laborbedingungen gealterten Proben hinreichende Ergebnisse liefert.

Im Vorfeld wurden für das Verfahren der konventionellen Extraktion und der SFE die Bestimmungsgrenzen ermittelt. Die Ergebnisse der entsprechenden Zusatzversuche sind in **Tabelle 5.16** aufgeführt.

Tabelle 5.16: WFR [%] und Standardabweichungen aus den Versuchen zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze (n=4) mittels konventioneller Aufarbeitung

Wirkstoff	Zusatzkonzentration [mg/kg]			
	1,0	0,1	0,05	0,01
	WFR \pm s [%]			
Lindan	99 \pm 7	115 \pm 6	104 \pm 4	102 \pm 4
Triallat	101 \pm 7	122 \pm 5	94 \pm 4	98 \pm 2
Parathion	109 \pm 9	126 \pm 3	145 \pm 6	135 \pm 5
Fenvalerat	104 \pm 7	122 \pm 7	161 \pm 5	144 \pm 3
Deltamethrin	100 \pm 4	113 \pm 8	131 \pm 12	136 \pm 4

Aus **Tabelle 5.16** wird ersichtlich, daß die WFR der Wirkstoffe Parathion und Fenvalerat mit sinkender Konzentration im Extrakt zunehmen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß Matrixbestandteile die Intensität der Wirkstoff-Signale verändert und somit WFR > 100 % auftreten können. In der Routineanalytik werden diese Effekte durch Verwendung von Matrixstandards kompensiert. Als Bestimmungsgrenze für die konventionelle Aufarbeitung ergab sich unter Berücksichtigung der verfahrensinhärenten Aliquotierungsschritte hieraus 10 µg/kg Boden.

Bei den Aufarbeitungen der Zusätze der Konzentrationsstufe 10 µg/kg mittels SFE wurden aufgrund der geringen Probemenge von ca. 4 g Boden und 0,8 g Hydromatrix und des daraus resultierenden geringen Analytgehaltes je Probe die Detektionsgrenzen unterschritten. Unter Berücksichtigung, daß in der GC/ECD-Analyse 50 pg/µL und GC/NPD-Analyse 100 pg/µL störungsfrei detektiert werden konnten, errechnen sich hiermit bei Probeneinwaagen von 4 g Bestimmungsgrenzen von 12 bzw. 25 µg/kg Boden. Um PSM-Wirkstoffe im Boden in niedrigen Konzentrationsbereichen nachweisen zu können, war es deshalb erforderlich mehrere

Aliquote einer Bodenprobe nacheinander zu extrahieren, die einzelnen Extrakte anschließend zu vereinen und sie dann aufzukonzentrieren. Durch diesen Aufkonzentrierungsschritt ergab sich auch für die SFE-Methode eine Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg Boden.

Eine Übersicht der verschiedenen Extraktionsmethoden ist in **Abbildung 5.5** gegeben. Dort wird deutlich, daß mit der Schüttelextraktion insgesamt für alle untersuchten PSM-Wirkstoffe die höchsten Rückstandswerte ermittelt wurden. Dennoch kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, daß die SFE zu beiden anderen Methoden konkurrenzfähig ist. Der einzige Nachteil der SFE ist in dem geringen Probenvolumen je Extraktion zu sehen. Dieses macht die Vereinigung von mehreren Extrakten notwendig, um so Analytkonzentrationen zu erreichen, die eine Detektion ermöglichen.

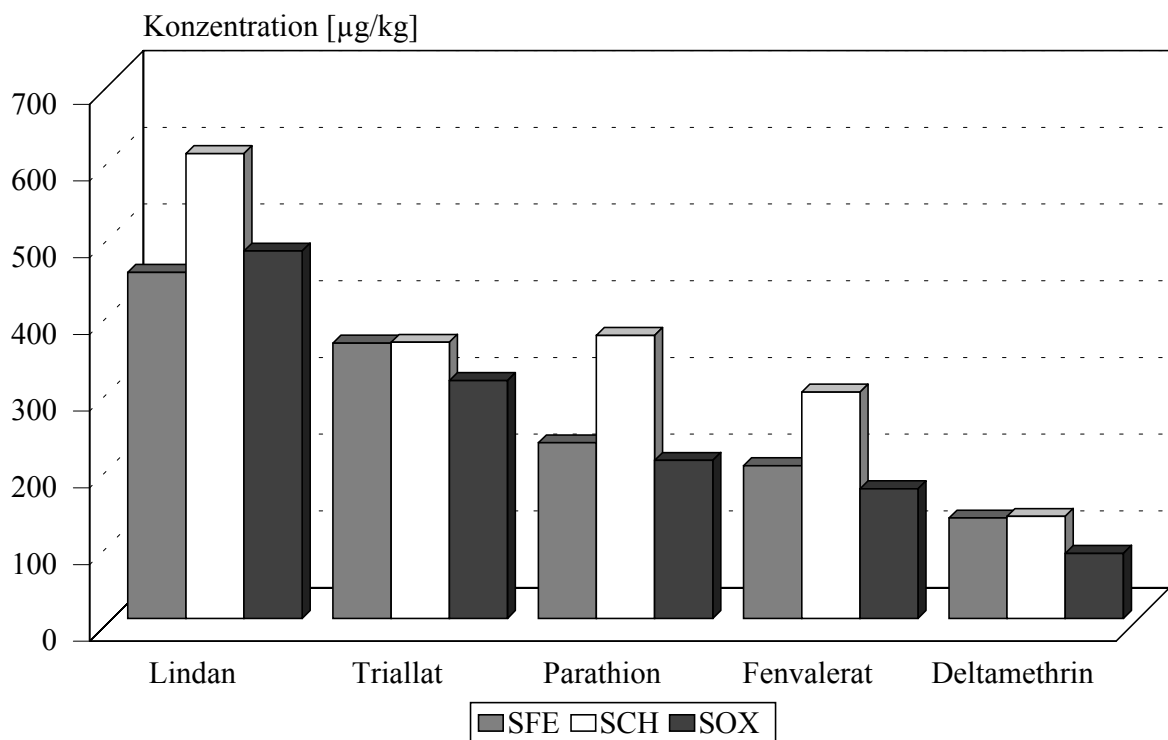


Abbildung 5.5: Vergleichende Übersicht der Extraktionseffizienz von SFE, Schüttel- (SCH) und Soxhletextraktion (SOX) bei Laborabbauversuchen nach 28 Tagen Inkubationszeit

Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen, die Gegenüberstellungen unterschiedlicher Extraktionsmethoden durchführten, kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Erste vergleichende Untersuchungen für die Extraktion von PAK aus unterschiedlichen Matrices wie Staub, Flugasche und Flußsediment mittels SFE und Soxhletextraktion (HAWTHORNE und MILLER, 1987) lieferten Hinweise auf eine höhere Extraktionseffizienz der SFE. VAN DER VELDE *et al.* (1992)

verglichen konventionelle Lösemittlextraktionen und SFE bei der Extraktion von Organochlor-Verbindungen und PCB aus zwei unterschiedlichen Böden. Während die Lösemittlextraktion nur zufriedenstellende Ergebnisse für den Boden mit niedrigem Anteil an organischem Kohlenstoff lieferte, konnten mittels SFE für beide Bodentypen WFR zwischen 85 und 105 % ($s=5\%$) erreicht werden. Diese Unabhängigkeit von der Bodenzusammensetzung wurde auch im Verlauf dieser Arbeit aufgezeigt (siehe **Kapitel 5.1.6**). Untersuchungen mit PCDF von ONUSKA *et al.* (1993) zeigten, daß die relativen Standardabweichungen der SFE niedriger als die der Soxhletmethoden lagen. Die Vorteile der SFE gegenüber Soxhletextraktion sind u. a. in der drastischen Zeit- und Lösemittelersparnis und einer gesteigerten Präzision zu sehen (MELLOR *et al.*, 1994, HAWTHORNE und MILLER, 1994; ALZAGA *et al.*, 1995, MALONE *et al.*, 1997).

5.4 Ergebnisse des Freilandversuchs

In den Anfängen der SFE wurden die meisten Untersuchungen anhand von Zusatzversuchen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß die SFE eine sehr zuverlässige neue Technik für die Extraktion von Umweltproben darstellt. Bei Anwendung der SFE an Realproben wurde klar, daß mit den Extraktionsbedingungen, die an dotierten Proben entwickelt wurden, oft nur eine niedrigere Extraktionseffizienz bei gewachsenen Proben zu erzielen war (DAVID *et al.*, 1992; HAWTHORNE *et al.*, 1995). Diese Ausbeuteeinbußen bei Realproben sind vor allem in den stärkeren Wechselwirkungen der PSM-Wirkstoffe mit der Probenmatrix zu sehen. In Untersuchungen mit dotierten Proben werden die Extraktionen unmittelbar nach der Zugabe des Wirkstoffs zur Matrix durchgeführt. Die Möglichkeit der Ausbildung von stärkeren Bindungen an die Matrices ist hier nicht gegeben. Insofern müssen die so entwickelten Methoden größtenteils bei Anwendung an Realproben erneut optimiert werden.

Entsprechend galt es, anhand der aus Freilandexperimenten gewonnenen Proben zu überprüfen, wie effektiv die in dieser Arbeit entwickelte SFE-Methode bei der Extraktion solcher Proben ist.

Vorab wurden die WFR der Schüttelextraktion und der SFE sowie die Bestimmungsgrenzen beider Verfahren für die im Freilandversuch angewandten PSM-Wirkstoffe Fenpropimorph, Pirimicarb, Parathion-methyl und Parathion überprüft. Die Ergebnisse der Aufarbeitungen mit der Schüttelmethode lieferten in den Konzentrationen 1,0 und 0,1 mg/kg für alle Leichtchemikalien bis auf Parathion-methyl ($126 \pm 4\%$) WFR im Bereich von 95 bis 119 % mit Standardabweichungen zwischen 2 und 4 %. Auf dem niedrigsten Konzentrationsniveau von 0,01 mg/kg äußerte sich ein zunehmender Einfluß matrixbedingter Blindwerte bei Parathion-methyl und Parathion in merklich erhöhten WFR von 158 ± 6 bzw. $131 \pm 6\%$. Für Fenpropimorph und Pirimicarb lagen die entsprechenden WFR bei $122 \pm 3\%$ bzw. $105 \pm 4\%$. Obwohl die WFR für einige Wirkstoffe somit teilweise außerhalb des nach HÄNEL und SIEBERS (1998)

sowie FREHSE und THIER (1991) zur Festlegung der Bestimmungsgrenze geforderten Bereichs zwischen 70 % und 120 %, mit relativen Standardabweichungen < 20 % lagen, wurden die Bestimmungsgrenzen beider Verfahren auf $10 \mu\text{g}$ Wirkstoff/kg Boden festgelegt. Dieser Wert liegt für alle Wirkstoffe oberhalb des mehrfachen Grundrauschens der gaschromatographischen Bestimmung, so daß eine störungsfreie Quantifizierung möglich ist. Für den hier durchgeführten Methodenvergleich stellt dies ein ausreichendes Qualitätskriterium dar.

Anhand der 3 und 31 Tage nach der Applikation gewonnenen Proben wurden, wie schon zuvor bei dem Labor-Batchversuch, drei Extraktionsmethoden in den direkten Vergleich gestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in **Abbildung 5.6** dargestellt. Bei den Rückstandswerten, die im Anschluß an unterschiedliche Aufarbeitungen ermittelt wurden, waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

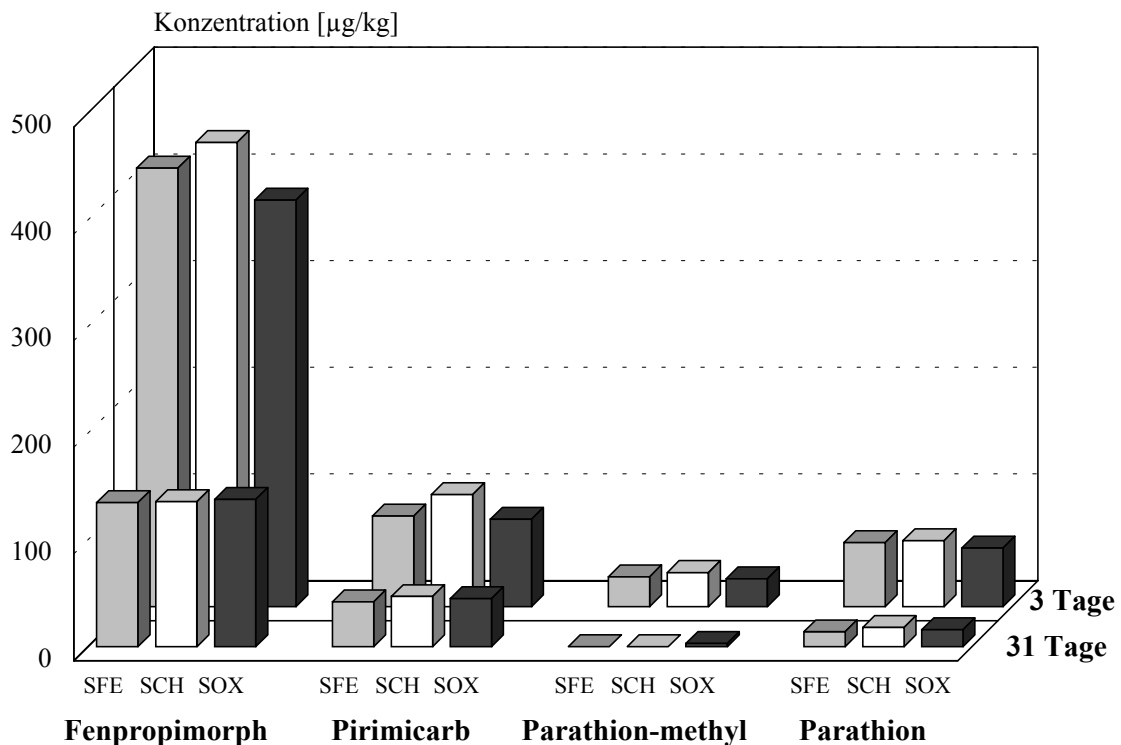


Abbildung 5.6: Vergleichende Übersicht der Extraktionseffizienz von SFE, Schüttel- (SCH) und Soxhletextraktion (SOX) bei Feldversuchsproben nach 3 und 31 Tagen

Insgesamt wurde für Parathion-methyl schon 3 Tage nach der Applikation mit Werten um $30 \mu\text{g/kg}$ eine sehr geringe Konzentration im Boden festgestellt. Aufgrund des schnellen Abbauverhaltens dieses Stoffes konnte daher in der 31-Tage Probe lediglich mit der Soxhletmethode eine Konzentration von $3 \mu\text{g/kg}$ ermittelt werden. Bei dieser Methode werden die Extrakte stärker aufkonzentriert, so daß eine höhere Konzentration der Analyten in der Meßlö-

sung vorliegt und eine niedrigere Bestimmungsgrenze erreicht wird. Mit den beiden anderen Methoden konnten in diesen Proben keine Rückstandswerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (10 µg/kg) ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Rückstandssituation in den Realproben mittels SFE wurden die Eluate von 4 Extraktionen vereint, aufkonzentriert und gaschromatographisch quantifiziert. So konnte erreicht werden, daß die Meßwerte oberhalb der Detektionsgrenze und innerhalb des Kalibrierbereichs lagen. Im Vergleich von Zeitaufwand und Praktikabilität der Methoden stellte sich heraus, daß die SFE eine geeignete Methode zur Extraktion von PSM-Wirkstoffen aus Böden darstellt, da sie neben der Zeit- und Lösemittelersparnis auch eine gute Präzision liefert.

Von SNYDER *et al.* (1992, 1994) durchgeführte Experimente mit SFE, Ultraschall- und Soxhletextraktion zur Bestimmung von gewachsen und dotierten Rückständen von 12 Organochlor- und Organophosphor-Verbindungen in Böden ergaben für alle Methoden vergleichbare WFR. Es gab hier keine Unterschiede zwischen dotierten und gewachsenen Rückständen im Probenmaterial. Ultraschallextraktion und SFE ergaben beide gute Präzision und Reproduzierbarkeit. Die eindeutigen Nachteile der Ultraschallextraktion liegen in dem hohen Verbrauch u. a. auch an chlorierten Lösemitteln. PLATE und GIERBERG (1996) stellten die Eignung der SFE bei der Extraktion von PAK anhand von realen Bodenproben heraus. Auch hier wurden die hohen WFR im Vergleich zur Soxhletextraktion und die geringen Schwankungsbreiten als Vorteile der SFE herausgearbeitet.

Die SFE ist mit beiden in dieser Arbeit verwendeten Methoden der konventionellen Probenaufarbeitung konkurrenzfähig. Ihre Vorteile liegen dabei in der schnellen Möglichkeit, eine von störenden Komponenten freie Analysenlösung zu erhalten. Diese Erkenntnisse wurden auch von LOHLEIT *et al.* (1991) bei Untersuchungen zur Extraktion von polychlorierten Biphenylen und chlorierten PSM (Lindan, p,p'-DDT) aus Böden und von PAPILLOUD und HAERDI (1995) anhand der Extraktion von Atrazin und seinen Metaboliten aus Böden herausgearbeitet. Die nach Extraktion mit SFE erhaltenen Analytlösungen bedurften keiner weiteren Aufreinigung durch GPC oder Säulenchromatographie. Ein Grund dafür ist auch in der reinigenden Wirkung der Adsorbens-Trap zu sehen. Diese mußte daher in regelmäßigen Abständen nach ca. 150-200 Extraktionen erneuert werden.

In **Abbildung 5.7** sind die Chromatogramme einer Realprobe nach Extraktion mit Schüttel- und Soxhletextraktion sowie mittels SFE gegenübergestellt. Die beiden ersten Chromatogramme entstanden nach Aufreinigung mit GPC, das dritte direkt nach der überkritischen Extraktion. Im direkten Vergleich dieser Chromatogramme wird deutlich, daß die Qualität der SFE-Extrakte denen der aufgereinigten konventionellen Extrakte entspricht. Im Bereich der zu analysierenden Wirkstoffe enthält das SFE-Chromatogramm keine störenden Verunreinigungen, die die Quantifizierung behindern könnten. Ein zeitintensiver Clean-up Schritt ist bei der Verwendung von SFE nicht notwendig.

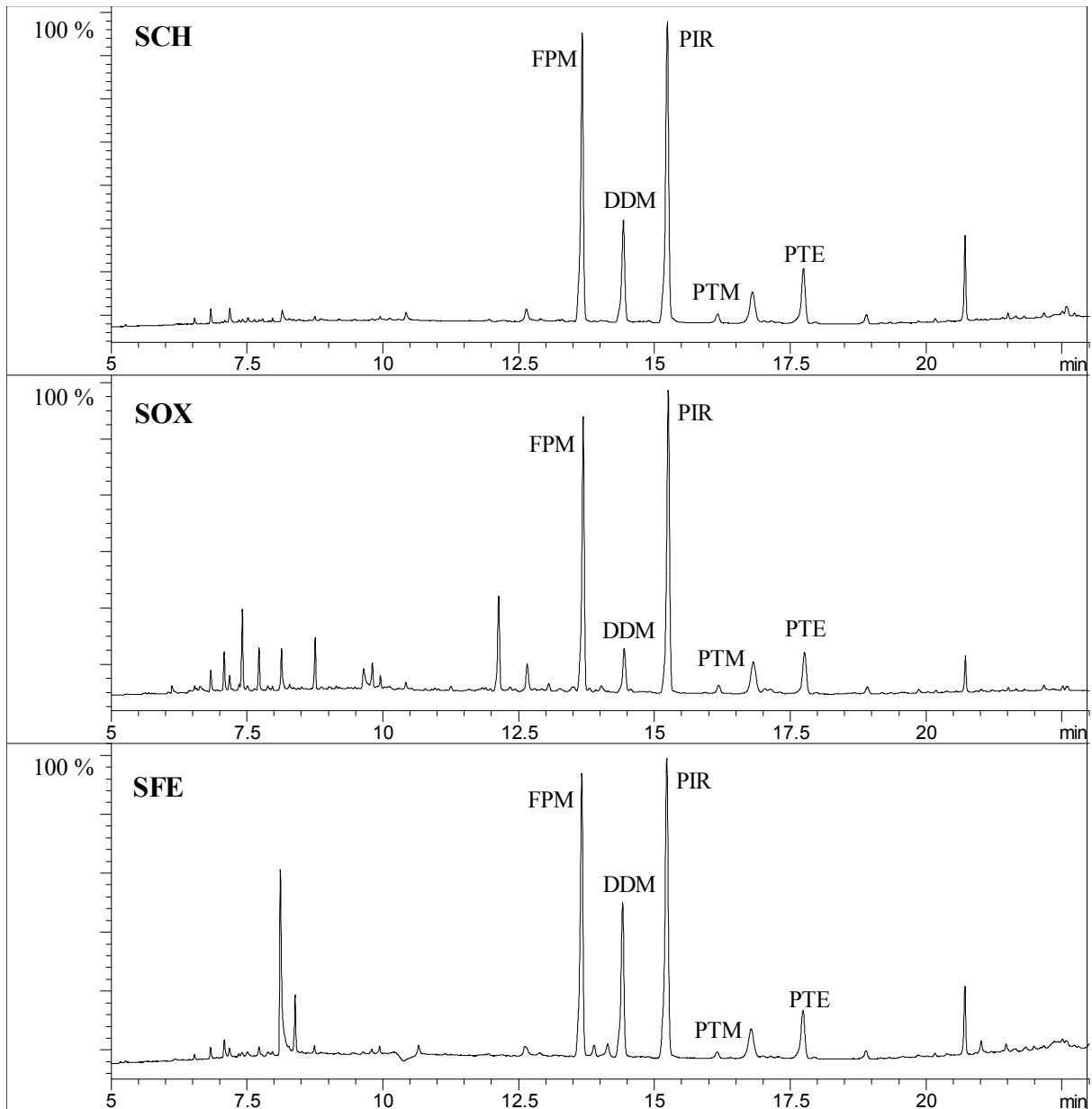


Abbildung 5.7: GC-NPD Chromatogramme der 31-Tage Realprobe nach Schüttel- (SCH) und Soxhletextraktion (SOX) sowie SFE

Zusätzlich zu den 3- und 31-Tage Proben wurden 10-, 17- und 24-Tage Proben mit SFE und Schüttelextraktion aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Extraktionen sind in **Tabelle 5.17** aufgeführt. Auch hier bewegen sich die mit den beiden Aufarbeitungsmethoden erzielten Rückstandswerte im gleichen Bereich. Die einzige Ausnahme bildet die 17 Tage-Probe in Bezug auf Fenpropimorph und Pirimicarb. Die Rückstandswerte, die mittels SFE erzielt wurden, liegen mit 162 bzw. 20 µg/kg deutlich unterhalb denen der Schüttelmethode (297 bzw. 90 µg/kg). Da sich die Rückstandswerte für die zwei restlichen Wirkstoffe am Tag 17 nicht

signifikant unterscheiden, kann von diesem Ergebnis kein Rückschluß auf eine eventuelle Inhomogenität der Probe gezogen werden. Es ist hierbei von Artefakten auszugehen.

Tabelle 5.17: Gegenüberstellung der Extraktionsverfahren SFE und Schüttelextraktion (SCH), Rückstände PSM [$\mu\text{g/kg}$]

Tage nach Applikation	Methode	FPM [$\mu\text{g/kg}$]	PIR [$\mu\text{g/kg}$]	PTM [$\mu\text{g/kg}$]	PTE [$\mu\text{g/kg}$]
10	SFE	291	81	15	48
	SCH	261	82	11	41
17	SFE	162	20	17	40
	SCH	297	90	13	35
24	SFE	219	61	11	28
	SCH	191	69	6	25

Betrachtet man die Konzentrationsverläufe der Wirkstoffe über den gesamten Probenahmezeitraum (**Abbildung 5.8**), so ist eine signifikante Abnahme der Rückstandswerte festzustellen. Eine Differenzierung zwischen zunehmender Sorption der Analyten an die Bodenmatrix oder Abbaureaktionen ist allerdings nicht möglich. Das Hauptinteresse dieser Untersuchungen lag aber auch im Methodenvergleich zur Erfassung der applizierten PSM-Wirkstoffe und nicht in der Identifizierung und Bestimmung der korrespondierenden Metaboliten.

Abschließend kann eine positive Bilanz aus der Auswertung dieses Feldversuches gezogen werden. Beim Vergleich der drei unterschiedlichen Verfahren zur Extraktion von Realproben stellte sich die SFE als geeignete Technik zur Extraktion von PSM aus Böden heraus. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Reduktion der Extraktionszeit und dem verminderten Einsatz von organischen Lösemitteln. Im Vergleich zu konventionellen Methoden konnte hierbei auf einzelne zeitintensive Arbeitsschritte verzichtet und eine hohe Qualität der erhaltenen Extrakte erzielt werden. Die GC-Chromatogramme enthielten keine Überlagerungen mit co-extrahierten Substanzen aus der Bodenmatrix. Ein Nachteil des Verfahrens besteht in der geringen Probeneinwaage von ca. 4 g je Extraktion. Daraus resultieren höhere Bestimmungsgrenzen, und es ist bei niedrigen Konzentrationen eine Vereinigung mehrerer Proben notwendig, um rückstandsanalytische Messungen im Bereich niedriger Bestimmungsgrenzen vornehmen zu können.

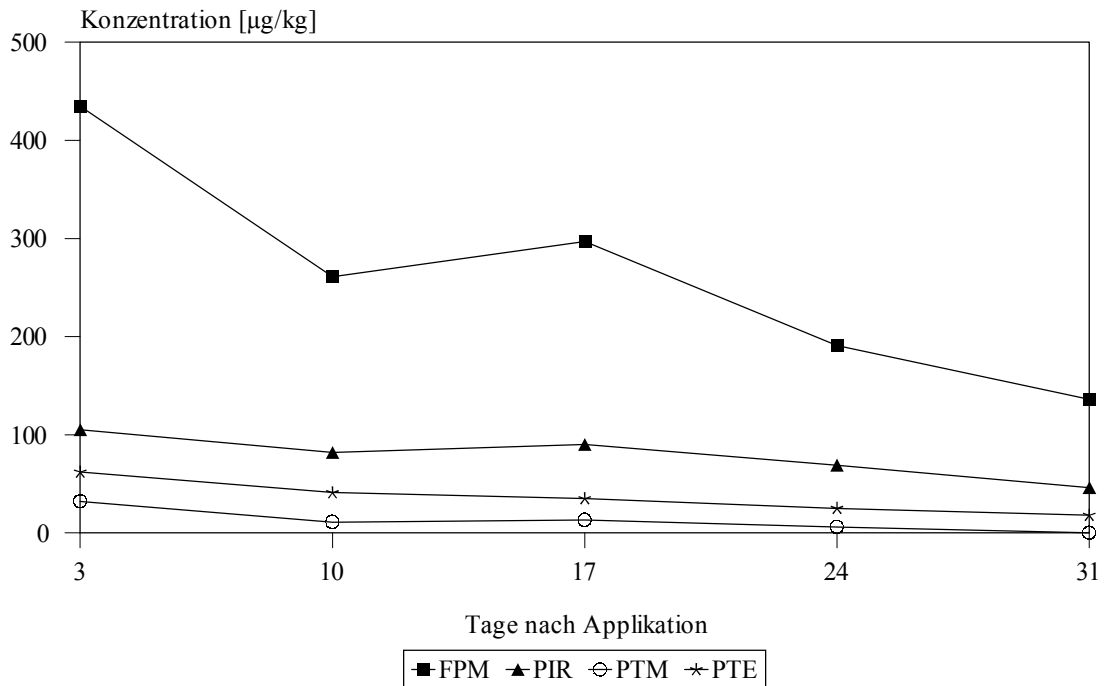


Abbildung 5.8: Konzentrationsverläufe der PSM-Wirkstoffe des Freilandversuchs im Boden nach Schüttelextraktion

5.5 Freisetzung nicht-extrahierbarer Rückstände aus Böden

In der Vergangenheit wurde die SFE vielfach in Radiotracerexperimenten eingesetzt, um PSM-Rückstände in Böden näher zu charakterisieren. Durch die Verwendung radiotraceranalytischer Meßtechniken kann die reduzierte Nachweisempfindlichkeit der SFE, welche auf die begrenzten Probeneinwaage zurückzuführen ist, kompensiert werden. Von CAPRIEL *et al.* (1986) wurden erste Untersuchungen zur Freisetzung von nicht-extrahierbaren Rückständen aus Boden mittels SFE durchgeführt. Es wurde mit einem selbst konstruierten Gerät gearbeitet, das eine Kombination aus HPLC und GC beinhaltete und Methanol als superkritisches Fluid nutzte. Bedingt durch die Wahl des Extraktionsmittels waren hier zum Erreichen des überkritischen Zustandes eine hohe Extraktionstemperatur (250 °C) und ein hoher Druck ($2 \cdot 10^7$ Pa) erforderlich. Die Untersuchungen zeigten, daß die mittels SFE freigesetzten PSM-Rückstände gegenüber denen der konventionellen Lösemittlextraktion höher waren, die Bildung von Artefakten dabei aber nicht auszuschließen war. Als schonenderes, jedoch trotzdem effizienteres Verfahren zur Freisetzung von nicht-extrahierbaren Rückständen wurde die Verwendung von CO₂ bzw. Methanol-modifiziertem CO₂ vorgeschlagen. Im direkten Vergleich zu konventioneller Lösemittlextraktion und SFE mit superkritischem Methanol lieferte die SFE mit modifiziertem CO₂ nach Angaben von KHAN (1995) die größten Freisetzungsraten der nicht-extrahierbaren Rückstände. So konnte reines CO₂ aus Boden 83 %, Methanol-modifiziertes CO₂ dagegen 89 % der nicht-extrahierbaren ¹⁴C-Atrazin-Rückstände

freisetzen. Durch sukzessive Erhöhung von Druck, Temperatur und Modifiziergehalt konnten optimale Bedingungen eingestellt und die Extraktionsausbeuten erhöht werden. Daraus wurde geschlußfolgert, daß nicht-extrahierbare Rückstände moderner PSM-Wirkstoffe durch geringfügige Modifikation der SFE-Parameter extrahierbar sein müßten und sogar die Freisetzung von kovalent an Proteine in Weizen gebundener Metabolite verschiedener Organophosphorsäure-Insektizide möglich wäre (SINGH *et al.*, 1993; PAQUET & KHAN, 1995). Die in den genannten Untersuchungen erzielten Ergebnisse galt es, zunächst experimentell nachzuvollziehen. Im Anschluß daran wurde die Extraktionseffizienz der SFE in Bezug auf die Freisetzung nicht-extrahierbarer Rückstände gegenüber Schüttel- und Soxhletextraktion anhand von gewachsenen Rückständen von vier ^{14}C -markierten PSM-Wirkstoffen untersucht.

5.5.1 Vorversuche mit Atrazin

Die SFE mit Methanol-modifiziertem CO_2 ist laut KHAN (1995) eine geeignete Methode, um gebundenes ^{14}C -Atrazin aus Boden freizusetzen. Dieses Ergebnis galt es, zunächst mit Zusatzversuchen mit nicht-markiertem Atrazin zu bestätigen. Hierfür wurden die Parameter der in der Literatur beschriebenen Methode eingestellt. Die Extraktion war in zwei Schritte eingeteilt. Im ersten Schritt wurde mit einer CO_2 -Dichte von 0,3 g/mL, 5 min statisch extrahiert. Daran schloß sich eine dynamische Extraktion von 90 min, mit einer CO_2 -Dichte von 0,65 g/mL, an. Der CO_2 -Fluß wurde konstant bei 1 mL/min und die Extraktionstemperatur bei 120 °C gehalten. Aufgrund der vorgegeben Gerätebedingungen wurde abweichend von der Originalmethode mit einer Adsorbens-Trap gearbeitet. Die Elution der ODS-Trap erfolgte mit n-Hexan. Eine mit Atrazin dotierte Bodenprobe wurde nun mittels der SFE-Methode „Khan“ (**Tabelle 8.2**, Anhang) aufgearbeitet. Bei der gaschromatographischen Bestimmung des SFE-Extraktes konnte kein Atrazin nachgewiesen werden. Lediglich der interne Standard Dodecormorph wurde zu 100 % wiedergefunden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine weitere Atrazin-Probe mit der Methode B50 (**Anhang**) extrahiert. Diese entsprach der optimierten Methode B_{End}, bei der die Extraktionszeit um 30 min verlängert wurde. Unter Verwendung dieser Extraktionsparameter konnte Atrazin quantitativ extrahiert werden. Für Untersuchungen mit radioaktiv-markierten Wirkstoffen wurde daher Methode B50 angewandt.

5.5.2 Batchversuche mit ^{14}C -markierten PSM-Wirkstoffen

In Laborabbauversuchen mit den ^{14}C -markierten PSM-Wirkstoffen Atrazin, Fenpropimorph, *cis*- und *trans*-Aldimorph wurden gezielt nicht-extrahierbare Rückstände in Böden erzeugt. Gleichzeitig konnte untersucht werden, ob die verschiedenen Isomere von Aldimorph sich hinsichtlich der Mineralisation und der Bildung von nicht-extrahierbaren Rückständen unterscheiden. Mit den so erzeugten gewachsenen Bodenproben wurden parallel Extraktionen mit SFE und Schüttelextraktion durchgeführt und untersucht, ob mittels SFE ein größerer Anteil der Wirkstoffe zu extrahieren war. Zusätzlich wurden die Extraktionsrückstände der Schüttel-

extraktion einer Nachextraktion mit SFE sowie Soxhlet unterzogen. Anhand dieser Untersuchungen sollte festgestellt werden, ob die erste Extraktion bereits erschöpfend war, oder ob mit anderen Methoden noch zusätzliche Radioaktivität aus dem Boden extrahiert werden konnte.

Bestimmung der Mineralisationsraten aller Batchversuche

Um später Rückschlüsse auf den Gehalt an nicht-extrahierbaren Rückständen (NER) im Boden ziehen zu können, war es nötig, die Mineralisationsrate der einzelnen Wirkstoffe über den Versuchszeitraum von 28 Tagen zu bestimmen.

Tabelle 5.18: Übersicht der Mineralisationsraten und Restgehalte im Boden der Batchversuche

Termin [d]	Atrazin		Fenpropimorph		<i>cis</i> -Aldimorph		<i>trans</i> -Aldimorph	
	1	2	1	2	1	2	1	2
7 [Bq]	7175	7544	765	809	686	1053	2624	2496
7 [%]	8,3	8,7	1,1	1,2	1,1	1,7	5,5	5,3
14 [Bq]	10982	11238	1765	1976	4333	5168	5048	5233
14 [%]	12,7	13,0	2,6	3,0	7,0	8,4	16,2	16,3
21 [Bq]	12258	12581	5348	5258	7096	8194	2884	2980
21 [%]	14,2	14,6	8,0	7,9	11,5	13,3	22,3	22,6
28 [Bq]	13391	13709	11861	12252	9304	10787	12597	12849
28 [%]	15,5	15,9	17,7	18,3	15,1	17,5	26,6	27,1
Startaktivität [Bq]	86297	86297	66960	66960	61800	61800	47410	47410
28 d-MIN [Bq]	13391	13709	11861	12252	9304	10787	12597	12849
Restgehalt [Bq]	72906	72588	55099	54708	52496	51013	34813	34561

Der Verlauf der Mineralisation (MIN) der einzelnen Wirkstoffe war unterschiedlich. Aus **Tabelle 5.18** wird ersichtlich, daß bei Atrazin mehr als 50 % des über den gesamten Versuchszeitraum gebildeten $^{14}\text{CO}_2$ innerhalb der ersten 7 Tage freigesetzt wurden. Hingegen betrug die Mineralisation bei Fenpropimorph und *cis*-Aldimorph nach 7 Tagen jeweils nur weniger als 10 % des Wertes nach 28 Tagen. Auffällig hoch war die Mineralisationsrate von *trans*-Aldimorph im Vergleich zu *cis*-Aldimorph. Beim *trans*-Isomer wurden nach 7 Tagen bereits 5,5 % und nach 28 Tagen 27 % $^{14}\text{CO}_2$, bezogen auf die eingesetzte Radioaktivität freigesetzt, während es beim *cis*-Isomer lediglich 1,7 und 17 % waren.

Batchversuch mit ^{14}C -Atrazin

Die Startaktivität in den parallelen Ansätzen betrug jeweils 86297 Bq (**Tabelle 5.18**). Am Ende der 28-tägigen Inkubationszeit waren 16 % der applizierten Menge mineralisiert, und der Restgehalt im Boden betrug ca. 73000 Bq je Probe. Mit den unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden (SFE, SCH) wurden die Gehalte an extrahierbaren und nicht-extrahierbaren Rückständen bestimmt. Die Gesamtbilanzen der Extraktionen sind in **Tabelle 5.19** aufgeführt. Bei der Betrachtung der nicht-extrahierbaren Rückstände (NER) ist zu erkennen, daß die konventionelle Schüttelmethode eine größere Extraktionskraft besitzt als die SFE. Mit SCH war der Anteil nicht-extrahierbarer Rückstände 11 % kleiner als bei SFE. Offensichtlich ist in Bezug auf den Wirkstoff Atrazin intensives Schütteln über Nacht und das damit verbundene mechanische Aufreiben der Matrix effektiver als die Extraktion mit Methanol-modifiziertem superkritischem CO_2 . Zu diesem Ergebnis gelangten auch KOSKINEN *et al.* (1995). In Untersuchungen mit ^{14}C -Atrazin stellten sie fest, daß die wäßrige Methanol-Extraktion effektiver ist als SFE mit $\text{CO}_2/5\%$ Methanol und diese wiederum geeigneter als SFE mit reinem CO_2 . Die Extraktionseffizienz der SFE sinkt dabei mit zunehmender Alterung der Rückstände. Bei einer 35 Tage gealterten Probe wurde mit Schüttelextraktion 62 % und mit SFE 35 % der Gesamtradioaktivität freigesetzt. Während die Methanol-Extraktion einen signifikanten Teil der polaren Hydroxy-Metaboliten von Atrazin erfaßt, wurden diese durch SFE wenig oder gar nicht extrahiert. Die weniger erschöpfende Extraktion mittels SFE ist als Indikator dafür zu sehen, daß der Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände von Atrazin und seinen Metaboliten verschiedene Bindungsmechanismen zugrunde liegen und sich diese Bindungen zudem mit der Zeit ändern (CHENG, 1990).

In **Tabelle 5.19** fällt auf, daß bei SCH ein großer Anteil an Radioaktivität (20 %) in der wäßrigen Phase verbleibt. Diese wäßrige Phase wurde im neutralen, sauren sowie alkalischen Bereich mit Lösemittel ausgeschüttelt. Die Aktivität in den Extrakten wurde nach jedem Schritt mittels LSC überprüft, eine Abnahme konnte aber nicht beobachtet werden. Bei der hier vorliegenden Aktivität handelt es sich möglicherweise um an Fulvosäuren angelagerte bzw. darin eingebaute Moleküle (HÖSCHEN, 1997). Beim Vergleich der prozentualen Verteilung der Aktivität in den Extrakten der SFE und SCH ist kein großer Unterschied erkennbar. Mittels SFE wurden 34 % der nach der Inkubationszeit im Boden verbliebenen Radioaktivität freigesetzt. Dabei wurden auch die Kühlfalleninhalte, in denen zum einen der Modifier nach dem Entspannen des Extraktionsmittels und zum anderen die Spüleluate der Trap aufgefangen wurden, berücksichtigt. Der extrahierbare Anteil, der in der organischen Phase der SCH quantifiziert wurde, betrug 32 %. Bei einem Anteil von 20 % der Radioaktivität, die bei der SCH zusätzlich freigesetzt wurde, handelte es sich offensichtlich um wasserlösliche Bestandteile, die nicht in ein organisches Lösemittel überführt werden konnten. Die Gesamtbilanzen unter Berücksichtigung der Mineralisation sind mit 92 % (SFE) und 99 % (Schüttelextraktion) gut.

Tabelle 5.19: Bilanzierung der Extraktionen des ^{14}C -Atrazin-Batchversuchs - SFE und Schüttelextraktion (SCH)

	SFE		SCH	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
Dotiert	86297	100	86297	100
MIN	13391	16	13709	16
NER	36408	42	26758	31
Extrakt	21499	25	27881	32
Kühlfallen	7885	9		
Wäßrige Phase			17381	20
WFR		92		99

Die bereits mittels Schüttelextraktion extrahierte Probe wurde einer Nachextraktion mit Soxhlettechnik sowie SFE unterzogen. Hierbei konnten mittels SFE weitere 8 % und mit Soxhletextraktion 12 % der nicht-extrahierbaren Rückstände freigesetzt werden. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5.20** aufgeführt.

Tabelle 5.20: Bilanzierung der Nachextraktion des Batchversuchs mit ^{14}C -Atrazin mittels SFE und Soxhletextraktion (SOX)

	SFE		SOX	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
NER vor	26758	100	26758	100
NER nach	24641	92	23660	88
Extrakt	1285	5	973	4
WFR		97		92

Diese Werte wurden auf Grundlage der Oxidizer-Bestimmung vor und nach der Extraktion (NER vor/nach) berechnet. Das entspricht einem prozentualen Anteil an der Gesamtradioaktivität von 3 bzw. 4 %. Beim Vergleich dieser Werte mit den Aktivitäten, die in den Extrakten bestimmt wurden, ist eine Differenz festzustellen. Anstelle von 8 (SFE) bzw. 12 % (SCH) wurden nur 5 bzw. 4 % der Radioaktivität in den Extrakten wiedergefunden.

Diese Differenzen können einerseits mit der Schwankungsbreite der Meßergebnisse - insbesondere bei der Verbrennung - erklärt werden. Zum anderen wurde auf die Verbrennung eines Aliquotes der Bodenproben vor der Extraktion verzichtet und die Ausgangsaktivität aus der anfangs dotierten Aktivität abzüglich der Mineralisation berechnet. Somit können auch

Schwankungen in der Dotierung und bei der Bestimmung der Mineralisation das Ergebnis beeinflussen. Insgesamt sind dennoch keine signifikanten Unterschiede in beiden untersuchten Verfahren der Nachextraktion zu erkennen.

Batchversuch mit ^{14}C -Fenpropimorph

Analog zu den Batchversuchen mit Atrazin wurden die Ansätze mit ^{14}C -Fenpropimorph aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Aufarbeitungen sind in **Tabelle 5.21** aufgeführt. Die nicht-extrahierbaren Rückstände im Boden nach den jeweiligen Extraktionen betrugen 31 % (SFE) und 26 % (SCH). Im Gegensatz zu Atrazin waren hier lediglich 2 % der Radioaktivität in die wäßrige Phase (WP) der SCH übergegangen. Die Tendenz, sich an Fulvosäuren zu binden, scheint bei Fenpropimorph offensichtlich geringer. In den jeweiligen Extrakten ließen sich 51 % (SCH) bzw. 45 % (SFE) der Gesamtaktivität quantifizieren. In den Kühlfällen der SFE konnten zusätzlich 3 % der Gesamtaktivität bestimmt werden. Unter Einbeziehung der Mineralisation ergab sich somit eine Gesamtbilanz von jeweils 97 % für beide Extraktionsverfahren.

Tabelle 5.21: Bilanzierung der Extraktion des ^{14}C -FPM-Batchversuchs - SFE und Schüttelextraktion (SCH)

	SFE		SCH	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
Dotiert	66960	100	66960	100
MIN	11861	18	12252	18
NER	21018	31	17056	26
Extrakt	30122	45	33789	51
Kühlfällen	2520	3		
Wäßrige Phase			1562	2
WFR		97		97

Der Extraktionsrückstand der Lösemittlextraktion wurde ebenfalls der Nachextraktion mittels SFE und Soxhlet unterzogen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5.22** dargestellt. Die Bilanzierung der Nachextraktion ergibt weniger zufriedenstellende Ergebnisse. Berechnungen auf Grundlage der Verbrennungen vor und nach der Extraktion zufolge wurden 12 % (SFE) bzw. 21 % (SOX) der nicht-extrahierbaren Rückstände freigesetzt. Davon konnten lediglich 2 % (SFE) bzw. 5 % (SOX) in den Extrakten quantifiziert werden.

Tabelle 5.22: Bilanzierung der Nachextraktion des Batchversuchs mit ^{14}C -FPM mittels SFE und Soxhletextraktion (SOX)

	SFE		SOX	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
NER vor	17056	100	17056	100
NER nach	14968	88	13471	79
Extrakt	113	2	787	5
WFR		90		84

Batchversuch mit ^{14}C -cis-Aldimorph

Die Gesamtbilanzen der Extraktionen mit SFE und Schüttelextraktion sind in **Tabelle 5.23** aufgeführt. Im Vergleich zu Atrazin und Fenpropimorph wurde bei Batchversuchen mit *cis*-Aldimorph ein größerer Anteil nicht-extrahierbarer Rückstände gebildet. Ihr Anteil belief sich auf 82 % (SFE) bzw. 61 % (SCH). Auch in diesem Vergleich zeigte sich, daß die Extraktions-effizienz der Schüttelextraktion größer war. Am Ende der Inkubationszeit (28 d) konnten im extrahierbaren Anteil 9 % (SFE) bzw. 11 % (SCH, organische Phase) der gesamten Radioaktivität nachgewiesen werden. Ein relativ großer Anteil (14 %) wurde in der wäßrigen Phase der Flüssig/Flüssig-Verteilung (SCH) wiedergefunden. Diese Radioaktivität konnte, wie zuvor bei der Atrazin-Probe, nicht in eine organische Phase überführt und somit auch nicht identifiziert werden. Unter Einbeziehung der Gehalte in den Kühlfallen sowie der Mineralisation ergaben sich Gesamtbilanzen von 116 % (SFE) und 101 % (SCH).

Tabelle 5.23: Bilanzierung der Extraktion des ^{14}C -cis-ADM Batchversuchs - SFE und Schüttelextraktion (SCH)

	SFE		SCH	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
Dotiert	61800	100	61800	100
MIN	10787	17	9304	15
NER	50774	82	37695	61
Extrakt	5524	9	7040	11
Kühlfallen	4358	7		
wäßrige Phase			8698	14
WFR		116		101

Der Extraktionsrückstand aus der Schüttelextraktion wurde analog den vorherigen Versuchen nachextrahiert. Es konnte erneut kein nennenswerter Anteil an Radioaktivität in den Extrakten festgestellt werden (**Tabelle 5.24**). Im Extrakt der SFE konnten nur < 1 % und in dem der Soxhletextraktion 6 % der Ausgangsaktivität detektiert werden. Die Werte der nicht-extrahierbaren Rückstände, die aus Verbrennungen vor und nach der Nachextraktion ermittelt wurden, wichen mit 2 % (SFE) bzw. 11 % (SOX) zwar etwas davon ab, was sich jedoch in Anbetracht der geringen absoluten Aktivität auf Meßungenauigkeiten zurückführen ließ.

Tabelle 5.24: Bilanzierung der Nachextraktion des Batchversuchs mit ^{14}C -*cis*-ADM mittels SFE und Soxhletextraktion (SOX)

	SFE		SOX	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
NER vor	37659	100	37695	100
NER nach	36765	98	36765	89
Extrakt	132	0	2338	6
WFR		98		95

Batchversuch mit ^{14}C -trans-Aldimorph

Innerhalb der Inkubationszeit (28 d) war die Mineralisationsrate von ^{14}C -*trans*-ADM im Vergleich zum *cis*-Isomer um 10 % größer (**Tabelle 5.25**). Dies machte sich bei der Probe, die mit SFE aufgearbeitet wurde, in einer leichten Reduzierung der nicht-extrahierbaren Rückstände (75 %) und dem Rückgang der Konzentration im Extrakt (8 %) bemerkbar. Diese Auswirkungen bei der Schüttelextraktion waren nur im Extrakt und der wasserlöslichen Fraktion zu erkennen. Der Anteil nicht-extrahierbarer Rückstände war mit 61 % mit dem beim *cis*-Isomer gefundenen identisch. Unter Einbeziehung der Aktivität in den Kühlfallen und der Mineralisation ergaben sich Gesamtbilanzen für *trans*-Aldimorph von 112 % (SFE) und 104 % (SCH).

Tabelle 5.25: Bilanzierung der Extraktion des ^{14}C -*trans*-ADM-Batchversuchs - SFE und Schüttelextraktion (SCH)

	SFE		SCH	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
Dotiert	47410	100	47410	100
MIN	12849	27	12597	27
NER	35789	75	29006	61
Extrakt	3597	8	2801	6
Kühlfallen	981	2		
wäßrige Phase			4950	10
WFR		112		104

Insgesamt gesehen waren keine signifikanten Unterschiede für die beiden Isomeren von Al-dimorph festzustellen. Auch die Nachextraktion des Rückstands konnte keine neuen Erkenntnisse bringen. Wie schon in den Versuchen zuvor wurde in der Nachextraktion praktisch keine Radioaktivität freigesetzt.

Tabelle 5.26: Bilanzierung der Nachextraktion des Batchversuchs mit ^{14}C -*trans*-ADM mittels SFE und Soxhletextraktion (SOX)

	SFE		SOX	
	[Bq]	[%]	[Bq]	[%]
NER vor	29006	100	29006	100
NER nach	28659	99	25087	86
Extrakt	396	1	1720	6
WFR		100		92

Betrachtet man die Ergebnisse aller Extraktionen der hier durchgeführten Batchexperimente, so konnten die von KHAN (1995) herausgearbeiteten Vorteile der SFE zur Freisetzung nicht-extrahierbarer Rückstände nicht bestätigt werden. Im Gegenteil, wie in **Tabelle 5.27** dargestellt ist, wurden mittels Schüttelextraktion durchgehend mehr nicht-extrahierbare Rückstände freigesetzt. Die dort aufgeführten Werte beziehen die Radioaktivität in den Kühlfallen (SFE) bzw. in der wäßrigen Phase (SCH) mit ein.

Tabelle 5.27: Vergleichende Übersicht der mittels SFE und Schüttelextraktion (SCH) freigesetzten Radioaktivität [%]

Wirkstoff	SFE	SCH
¹⁴ C-ATZ	34	52
¹⁴ C-FPM	48	53
¹⁴ C- <i>cis</i> -ADM	16	25
¹⁴ C- <i>trans</i> -ADM	10	16

Die Verwendung von superkritischem, mit Methanol modifiziertem CO₂ lieferte im Vergleich zur Schüttelextraktion keine erhöhte Freisetzung von nicht-extrahierbaren Rückständen. Auch in Versuchen zur Nachextraktion von Bodenproben, die zuvor im Schüttelverfahren extrahiert wurden, konnte sowohl mit Soxhletextraktion als auch mit SFE keine signifikante Verbesserung der Freisetzungsrates bezüglich der nicht-extrahierbaren Rückstände erzielt werden. Untersuchungen von GOLI *et al.* (1997) führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Bei der Extraktion von Bodenproben aus Laborbatchexperimenten mit Cyanazin mittels SFE im Vergleich zu konventioneller Lösemittelextraktion konnten die Autoren ebenfalls keine Erhöhung der Extraktionseffizienz erzielen.

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Einsatzmöglichkeiten der Superkritischen Flüssigkeitsextraktion (SFE) in der Analytik von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Böden herauszuarbeiten. Grundlage für die Bearbeitung dieser Fragestellung war die Entwicklung einer leistungsfähigen SFE-Multimethode. Die Extraktionseffizienz dieser Methode wurde anhand der Aufarbeitung von Proben aus Labor-Batchversuchen sowie Freilandexperimenten konventionellen Extraktionstechniken vergleichend gegenübergestellt.

Im Rahmen der Entwicklung einer optimierten SFE-Multimethode für die ausgewählten PSM-Wirkstoffe Fenpropimorph, Pirimicarb, Parathion-methyl, Parathion, Lindan, Triallat, Fenvalerat und Deltamethrin wurden zum einen gerätespezifische Parameter wie CO₂-Fluß, Extraktionstemperatur, -dauer und Dichte des Extraktionsmittels variiert. Zum anderen wurde der Einfluß von organischen Lösemitteln wie Methanol, n-Hexan, Ethylacetat und Aceton sowohl als Modifier als auch als Eluent, ebenso wie die Eignung unterschiedlicher Adsorbentien als Trap-Materialien untersucht. Darüber hinaus wurde die Extraktionseffizienz in Abhängigkeit von Bodenzusammensetzung und Wassergehalt ermittelt. Die Methodenentwicklung wurde anhand von Zusatzversuchen mit tonigem Schluff, schluffigem Sand und lehmig schluffigem Sand sowie Seesand bzw. Filterpapier in unterschiedlichen Konzentrationsstufen durchgeführt.

Die Parameter der so optimierten SFE-Methode lauten wie folgt:

CO ₂ -Dichte:	0,88 g/mL
CO ₂ -Druck:	3,8·10 ⁷ Pa
CO ₂ -Fluß:	2 mL/min
Extraktionstemperatur:	60 °C
Extraktionszeit:	1) 10 min statisch, 30 min dynamisch 2) 2 min statisch, 10 min dynamisch
Trap-Material:	diol-modifiziertes Kieselgel
Modifier:	5 % Methanol
Nozzle-Temperatur:	66 °C (Extraktion) / 40 °C (Elution)
Trap-Temperatur:	66 °C (Extraktion) / 40 °C (Elution)
Elutionsmittel:	1 mL Ethylacetat je Extraktionsschritt (0,5 mL/min)
Spülschritt:	5 mL Aceton, 5 mL Ethylacetat (2 mL/min)

Es handelt sich hierbei um eine zweistufige Extraktion mit jeweils statischer und dynamischer Phase. Unter Verwendung von 5 % Methanol als Modifier, einer DIOL-Trap und Ethylacetat als Eluenten wurden für alle untersuchten PSM-Wirkstoffe einheitliche und reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Alle Wiederfindungsraten bewegten sich zwischen 93 und 112 % mit Standardabweichungen im Bereich von 2-6 %. Während der Untersuchungen zeigte sich, daß sowohl Art als auch Menge von Modifier und Elutionsmittel einen größeren Einfluß auf die

Extraktionseffizienz der Methode besitzen als die Verwendung unterschiedlicher Trap-Adsorbentien. Der Einfluß der unterschiedlichen Bodenzusammensetzungen war vernachlässigbar gering. Im Bereich der Wassergehalte zwischen 10 und 40 % der maximalen Wasserkapazität des Bodens konnten bei den Zusatzversuchen keine Unterschiede in Bezug auf die Extraktionseffizienz festgestellt werden.

Zum Vergleich der SFE-Methode mit konventionellen Extraktionsmethoden war es aus toxikologischer und ökotoxikologischer Sicht notwendig, letztere zu überarbeiten. Hierzu wurde für die Bodenanalytik eine Referenzmethode entwickelt, in der auf die Verwendung chlorierter organischer Lösemittel verzichtet wurde. Im Flüssig/Flüssig-Verteilungsschritt der Extraktion wurde die Substitution von Dichlormethan durch tert. Butylmethylether, Petrolether und Cyclohexan als Lösemittel erprobt. Cyclohexan erwies sich als beste Alternative. Nach der Schüttelextraktion mit Aceton und Wasser im Verhältnis 2:1 erfolgt die Flüssig/Flüssig-Verteilung mit diesem Lösemittel on-line. Der so erhaltene Extrakt kann nach Trocknung und Reinigung mittels Gelpermeationschromatographie direkt gaschromatographisch bestimmt werden.

Zur Erzeugung von gewachsenen Bodenproben wurde zum einen ein Labor-Batchversuch mit den ECD-detektierbaren PSM-Wirkstoffen Lindan, Triallat, Parathion, Fenvalerat und Deltamethrin und zum anderen ein Freilandversuch unter praxisüblichen Aufwandbedingungen mit den NPD-detektierbaren Substanzen Fenpropimorph, Pirimicarb, Parathion und Parathionmethyl durchgeführt. Bei der Aufarbeitung der so erhaltenen Proben wurde zur Ermittlung der Extraktionseffizienz die optimierte SFE-Methode den konventionellen Extraktionstechniken Schüttel- und Soxhletextraktion vergleichend gegenübergestellt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Extraktion mit Methanol-modifiziertem superkritischem CO₂ mit den konventionellen Methoden konkurrenzfähig ist. Die SFE ist eine geeignete Technik zur Extraktion von PSM-Wirkstoffen aus Böden. Es zeigten sich keine Unterschiede zwischen dotierten und gewachsenen Proben. Präzision und Reproduzierbarkeit der verschiedenen Techniken waren vergleichbar. Der Vorteil der SFE ist, neben der Möglichkeit, schnell eine von störenden Komponenten freie Analysenlösung zu erhalten, vor allem in der toxikologischen Unbedenklichkeit des Lösemittels zu sehen. Weitere Vorzüge sind neben der guten Handhabbarkeit der Methode auch die einfache und kostengünstige Entsorgung des Extraktionsmittels. Nachteile des Verfahrens sind in der gerätebedingten geringen Probeneinwaage von ca. 4 g Boden je Extraktion zu sehen. Daraus resultieren höhere Bestimmungsgrenzen, und in niedrigen Konzentrationsbereichen ist ein Vereinigen mehrerer Proben notwendig, um rückstandsanalytische Messungen vornehmen zu können.

Als weiterführender Aspekt wurde untersucht, inwiefern die SFE geeignet ist, nicht-extrahierbare Rückstände aus Böden freizusetzen. In der Literatur wird beschrieben, daß mit dieser Technik Rückstände aus bereits mit konventionellen Methoden erschöpfend extrahierten Bodenproben freigesetzt werden können. Zur Überprüfung dieser Angaben wurden in Batchversuchen mit den radioaktiv-markierten PSM-Wirkstoffen Atrazin, Fenpropimorph und

cis- bzw. *trans*-Aldimorph gezielt nicht-extrahierbare Rückstände erzeugt und diese Bodenproben parallel mit Schüttelextraktion und SFE aufgearbeitet. Es konnten jedoch keine Unterschiede in den mit verschiedenen Extraktionstechniken freigesetzten Aktivitäten festgestellt werden. Auch bei der Nachextraktion von Proben, die zuerst einer Schüttelextraktion unterzogen worden waren, konnte keine zusätzliche Freisetzung von Radioaktivität verzeichnet werden.

Somit weist die Extraktion mit superkritischen Fluiden ein gleichartiges Extraktionsverhalten auf wie konventionelle Schüttel- und Soxhletverfahren. Da Reproduzierbarkeit und Präzision der SFE mit den anderen Techniken vergleichbar sind, stellt sie eine geeignete Alternative zu diesen dar. Den Vorteilen der Zeit- und Lösemittelersparnis sowie der toxikologischen Unbedenklichkeit steht als nachteilig lediglich das einschränkende geringe Probenvolumen gegenüber. Insgesamt ist die SFE eine leicht zu handhabende Methode, deren Einsatzmöglichkeit in der Routineüberwachung von PSM-Wirkstoffen in Böden zu sehen ist.

7 Literaturverzeichnis

- ALEXANDROU, N.; MIAO, Z.; COLQUHOUN, M. und PAWLISZYN, J. (1992): Supercritical fluid extraction and cleanup with capillary-GC-iontrap mass spectrometry for determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 351-357.
- ALZAGA, R.; BAYONA, J. M. und BARCELÓ, D. (1995): Use of supercritical fluid extraction for Pirimicarb determination in soil. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 395-400.
- ANDERSON, A. und PALSHEDE, H. (1991): Comparison of the efficiency of different GLC multi-residue methods on crops containing pesticide residues. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**, 365-367.
- ANONYM (1991): Richtlinie 91/414/EWG, des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. *ABl. EG*, Nr. L 230, 1, vom 19. August 1991.
- ASHRAF-KHORASSANI, M.; GIDANIAN, S. und YAMINI, Y. (1995): Effect of pressure, temperature, modifier, modifier concentration, and sample matrix on the supercritical fluid extraction efficiency of different phenolic compounds. *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 658-662.
- ASHRAF-KHORASSANI, M.; HOUCK, R. K. und LEVY, J. M. (1992): Cryogenically cooled adsorbent trap for off-line supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 361-366.
- BAHADIR, M. (1987): Polymere Depotformulierungen von Pestiziden. *Habilitation*, TU München, Weihenstephan.
- BARNABAS, I. J.; DEAN, J. R.; HITCHEN, S. M. und OWEN, S. P. (1994): Supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from an aqueous matrix. *J. Chromatogr., A*, **665**, 307-315.
- BBODSCHG (1998): Bundes-Bodenschutzgesetz, *BGBI I*, **16**, 502-510, ausgegeben am 24. März 1998.
- BEITZ, H. (1989): Aktuelle Aspekte der ökologisch-chemischen Bewertung von Pflanzenschutzmitteln. *Z. Chem.*, **8**, 269-275.
- BERGLÖF, T. (1997): Supercritical fluid extraction (SFE) in environmental analysis - Total extraction and study of pesticide retention in soil -. *Dissertation*, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
- BERNAL, J. L.; JIMENEZ, J. J.; ATIENZA, J. und HERGUEDAS, A. (1996): Extraction of triallate from soil with supercritical carbon dioxide and determination by gas chromatography-

- atomic emission detection. Comparison with a solvent extraction procedure. *J. Chromatogr., A*, **754**, 257-263.
- BITTNER, M.; LORENZ, W. und BAHADIR, M. (1993): Solvent waste recycling and control analysis of selected chemical institutes at the Technical University of Braunschweig. *Fresenius Envir. Bull.*, **2**, 653-658.
- BLIEFERT, C. (1995): Umweltchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- BÖTTCHER, S. (1998): Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, ZAMF, persönliche Mitteilung.
- BOWADT, S. und HAWTHORNE, S. B. (1995): Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *J. Chromatogr., A*, **703**, 549-571.
- BURFORD, M. D.; HAWTHORNE, S. B. und MILLER, D. J. (1993): Evaluation of drying agents for off-line supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr.*, **657**, 413-427.
- CAMEL, V.; TAMBUTE, A. und CAUDE, M. (1995): Influence of ageing on the supercritical fluid extraction of pollutants in soils. *J. Chromatogr., A*, **693**, 101-111.
- CAPRIEL, P.; HAISCH, A. und KHAN, S. U. (1986): Supercritical methanol: An efficacious technique for the extraction of bound pesticide residues from soil and plant samples. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 70-73.
- CENTNERSZWER, M. (1903): Über kritische Temperaturen der Lösungen. *Z. phys. Chem.*, **46**, 427-501.
- CHENG, H. H (1990): Organic Residues in soils: Mechanisms of Retention and Extractability. *Intern. J. Environm. Anal. Chem.*, **39**, 165-171.
- CHESTER, T. L.; PINKSTON, J. D. und RAYNIE, D. E. (1996): Supercritical Fluid Chromatography and Extraktion. *Anal. Chem.*, **68**, 487R-514R.
- DAVID, F.; VERSCHUERE, M. und SANDRA, P. (1992): Off-line supercritical fluid extraction-capillary GC applications in environmental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **344**, 479-485.
- DFG (1991a): DFG-S-19 Methode, Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Mitteilung VI der Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmitteln, Methodensammlung der Arbeitsgruppe „Analytik“, 1.-11. Lieferung VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- DFG (1991b): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 11. Lieferung 1991. Kapitel XI-A: Ableitung von Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze nach dem Eichkurvenverfahren.

- DIECKMANN, H. (1998): Beiträge zur simultanen Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und korrespondierenden Metaboliten in Böden. Dissertation, TU Braunschweig.
- DIECKMANN, H., KREUZIG, R. und BAHADIR, M. (1996): Pentafluorobenzoylation of the fungicide metabolite fenpropimorphic acid for GC/MS investigations of soil samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 183-186.
- DIECKMANN, H., STOCKMAIER, M., KREUZIG, R. und BAHADIR, M. (1993): Simultaneous determination of fenpropimorph and the corresponding metabolite fenpropimorph acid in soil. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345**, 784-786.
- DIN 38414 TEIL 2 (1985): Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2). Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., DEV-15, Lieferung 1985.
- DOLEZAL, I. S.; SEGEBARTH, K. P.; ZENNEGG, M. und WUNDERLI, S. (1995): Comparison between supercritical fluid extraction using carbon dioxide and conventional soxhlet extraction with toluene for the determination of PCDD/PCDF in a single electrofilter ash sample. *Chemosphere*, **31**, 4013-4024.
- FAHMY, T. M.; PAULAITIS, M. E.; JOHNSON, D. M. und McNALLY, M. E. P. (1993): Modifier effects in supercritical fluid extraction of solutes from clay, soil, and plant materials. *Anal. Chem.*, **65**, 1462-1469.
- FREHSE, H.-P. und THIER, (1991): Die Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze bei Rückstandsanalysen nach dem DFG-Konzept. *GIT Fachz. Lab.*, **35**, 285-291.
- FRIEDRICH, C.; CAMMANN, K. und KLEIBÖHMER, W. (1995): Matrix independent supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by employing binary modifiers. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 730-734.
- FRIMMEL, F. H. (1989): Verhalten von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (Pflanzenschutzmittel) in der Umwelt. *DVGW Schriftenr. Wasser*, **65**, 27-31.
- FÜHR, F. (1989): Bildung und Bioverfügbarkeit von gebundenen Herbizidrückständen im Boden. In: *Wissenschaftliche Berichte über Land- und Ernährungswirtschaft Nordrhein-Westfalen*, Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup, Reihe C, **46**, 142-154.
- GERE, D. R. (1994a): Environmental supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid waste. *HP application Note* 228-284.
- GERE, D. R. (1994b): Environmental supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls in solid waste. *HP Application Note* 228-282.

- GERE, D. R. (1994c): Environmental SFE of total petroleum hydrocarbons (TPHs) from solid waste. *HP Application Note* 228-283.
- GOLI, D. M., LOCKE, M. A. und ZABLOTOWICZ, R. M. (1997): Supercritical fluid extraction from soil and HPLC analysis of cyanazine herbicide. *J. Agri. Food Chem.*, **45**, 1244-1250.
- GUNSCHERA, J.; LORENZ, W. und BAHADIR, M. (1992): Chlorinated hydrocarbons in chemical institute's waste water. *Fresenius Envir. Bull.*, **1**, 197-202.
- GUTH, J. A. (1980): The study of transformations. In: Hance, R. J. (Ed.) Interactions between Herbicides and the Soil. *Academic Press*, London, 123-157.
- HÄNEL, R. und SIEBERS, J. (1998): Leitlinie: Rückstandsanalysenmethoden für die Überwachung. *Ber. a. d. Biol. Bundesanst.*, Heft 43.
- HANNAY, J. und HOGARTH, J. (1879): On the solubility of solids in gases. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **29**, 324.
- HAWTHORNE, S. B.; GALY, A. B.; SCHMITT, V. O. und MILLER, D. J. (1995): Effect of SFE flow rate on extraction rates: classifying sample extraction behaviour. *Anal. Chem.*, **67**, 2723-2732.
- HAWTHORNE, S. B. und MILLER, D. J. (1987): Extraction and recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solids using supercritical Fluids. *Anal. Chem.*, **59**, 1705-1708.
- HAWTHORNE, S. B. und MILLER, D. J. (1994): Direct comparison of soxhlet and low- and high-temperature supercritical CO₂ extraction efficiencies of organic from environmental solids. *Anal. Chem.*, **66**, 4005-4012.
- HAWTHORNE, S. B.; KRIEGER, M. S. und MILLER, D. J. (1989): Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and n-alkanes from polyurethane foam sorbents. *Anal. Chem.*, **61**, 736-740.
- HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J.; BURFORD, M. D.; LANGENFELD, J. J.; ECKERT-TILOTTA, S. und LOUIE, P. K. (1993): Factors controlling quantitative supercritical fluid extraction of environmental samples. *J. Chromatogr.*, **642**, 301-317.
- HEITEFUß, R. (1997): Pflanzenschutz, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- HÖFLER, F. (1994): Anwendungen der SFE in der Bodenanalytik. *Labor Praxis*, 60-68.

- HOPPER, M. L. und KING, J. W. (1991): Enhanced supercritical fluid carbon dioxide extraction of pesticides from foods using pelletized diatomaceous earth. *J. AOAC Int.*, **74**, 661-666.
- HÖSCHEN, G. (1997): Abbau von Morpholinfungiziden in Böden in Abhängigkeit vom Gehalt an Tonmineralen und Huminstoffen. *Diplomarbeit*, TU Braunschweig.
- HOWARD, A. L.; BRAUE, C. und TAYLOR, L. T. (1993): Feasibility of thiocarbamate pesticide analysis in apples by supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 323-329.
- JANDA, V.; STEENBEKE, G. und SANDRA, P. (1989): Supercritical fluid extraction of s-traizine herbicide from sediment. *J. Chromatogr.*, **479**, 200-205.
- KEARNEY, P. C. und KONTSON, A. (1976): A simple system to simultaneously measure volatilization and metabolism of pesticides from soils. *J. Agric. Food Chem.*, **24** (2), 424-426.
- KERSTING, H. J.; EICH, E. und SCHULENBERG-SCHELL, H. (1997): Untersuchungen zum Einsatz der Überkritischen Fluidextraktion bei gewachsenen Rückständen aus Getreide und Getreideprodukten. *Agribiol. Res.*, **50**, 373-384.
- KHAN, S. U. (1995): Supercritical fluid extraction of bound pesticide residues from soil and food commodities. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1718-1723.
- KING, J. W.; HOPPER, M. L.; LUCHTEFELD, R. G.; TAYLOR, S. L. und ORTON, W. L. (1993): Optimization of experimental conditions for the supercritical carbon dioxide extraction of pesticide residues from grains. *J. AOAC Int.*, **76**, 857-864.
- KOINECKE, A. (1992): Ersatz von Dichlormethan als vielseitig verwendetes Lösungsmittel in Methoden der Rückstandsanalytik, *Diplomarbeit*, TU Braunschweig.
- KOINECKE, A.; KREUZIG, R.; BAHADIR, M., SIEBERS, J. und NOLTING, H.-G. (1994): Investigations on the substitution of dichloromethane in pesticide residue analysis of plant materials. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, 301-305.
- KOINECKE, A.; KREUZIG, R. und BAHADIR, M. (1996): Extraktionseffizienz für PSM aus Bodenproben mit dem SFE HP 7680T - Einfluß von Modifiern, Adsorbentien, Elutionsmitteln -, *1. Anwendertreffen Tagungsband - SFE-SFC-ASE* -, 25-27, Verein zur Förderung der wissenschaftlichen Weiterbildung an der Universität - GH Siegen e.V., ISBN: 3-932604-00-8.
- KOINECKE, A.; KREUZIG, R. und BAHADIR, M. (1997): Effects of Modifiers, Adsorbents and Solvents in Supercritical Fluid Extraction of selected pesticides in soil, *J. Chromatogr. A*, **786**, 155-161.

- KOINECKE, A.; STEINBACH, A.; BÖTTCHER, S.; BAHADIR, M.; KREUZIG, R. und SIEBERS, J. (1998): Investigations on pesticide residues in soil and volatilization from wheat under field conditions. The Royal Society of Chemistry & The International Union of Pure and Applied Chemistry, 9th International Congress Pesticide Chemistry - The Food - Environment Challenge, Book of Abstracts, **2** (5-8), 7C-027.
- KOINECKE, A.; KREUZIG, R. und BAHADIR, M. (1998): Extraktionseffizienz von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln aus Bodenproben mittels Superkritischer Flüssigkeitsextraktion. *Mitt. a. d. Biol. Bundesanst.*, **357**, 407.
- KOSKINEN, W. C.; CHENG, H. H.; JARVIS, L. J. und SORENSON, B. A. (1995): Characterization of mechanisms of pesticide retention in soils using the supercritical fluid extraction technique. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **58**, 379-385.
- KRETZSCHMAR, R. (1991): Kulturtechnisch-bodenkundliches Praktikum., 7. Aufl., Institut für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie, Universität Kiel.
- KREUZIG, R. (1998): Entwicklung analytischer Methoden zur Differenzierung von Abbau und Sorption als konzentrationsbestimmenden Prozessen für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in Böden, *Habilitation*, TU Braunschweig.
- KUHN, M. (1996): Institut für Geoökologie, Technische Universität Braunschweig, persönliche Mitteilung.
- LANGENFELD, J. J.; HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J. und PAWLISZYN, J. (1994): Role of modifiers for analytical-scale supercritical fluid extraction of environmental samples. *Anal. Chem.*, **66**, 909-916.
- LEE, M. L. und MARKIDES, K. E. (EDITOREN) (1990): Analytical supercritical fluid chromatography and extraction. ISBN 0-8425-2394-4, Chromatography Conferences, Inc., Provo, Utah.
- LEHOTAY, S. J. und ELLER, K. I. (1995): Development of a method of analysis for 46 pesticides in fruits and vegetables by supercritical fluid extraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **78**, 821-830.
- LEHOTAY, S. J.; ANARONSON, N.; PFEIL, E. und IBRAHIM, M. A. (1995): Development of a sample preparation technique for supercritical fluid extraction for multiresidue analysis of pesticides in produce. *J. AOAC Int.*, **78**, 831-840.
- LEVY, J. M. (1994): Fossil fuel application of SFC and SFE: A review. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17**, 212-216.
- LEVY, J. M.; DOLATA, L. A.; RAVEY, R. M.; STOROZYNSKY, E. und HOLOWCZAK, K. A. (1993): Use of modifiers in on-line and off-line supercritical fluid extraction. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 368-371.

- LOCKE, M. A. (1993): Supercritical CO₂ fluid extraction of fluometuron herbicide from soil. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1081-1084.
- LOHLEIT, M.; HILLMANN, R. und BÄCHMANN, K. (1991): The use of supercritical fluid extraction in environmental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**, 470-474.
- LOPEZ-AVILA, V.; DODHIWALA, N. S. und BECKERT, W. F. (1990): Supercritical fluid extraction and its application to environmental analysis. *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 468-476.
- LOPEZ-AVILA, V.; DODHIWALA, N. S. und BECKERT, W. F. (1993): Developments in the supercritical fluid extraction of chlorophenoxyacid herbicides from soil samples. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 2038-2044.
- MALONE, R. W.; WARNER, R. W.; BYERS, M. E.; HILBORN, D. J. und GERE, D. (1997): Extraction of metribuzin from soil using supercritical CO₂ (SFE). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **58**, 46-52.
- M McNALLY, M. E. P. (1995): Advances in environmental SFE. *Anal. Chem.*, **67**, 308A-15A.
- MELLOR, F.; JUST, U. und STRUMPF, T. (1994): Supercritical fluid extraction using a new restrictor design. *J. Chromatogr., A*, **679**, 147-152.
- MORSELLI, L.; SABBIONI, M.; ZAPPOLI, S. und QUATTRONI, G. (1995): Comparison between SFE and soxhlet extraction in the determination of PCB in soil samples. *Fresenius Envir. Bull.*, **8**, 463-468.
- MOSCHREFI, N. (1983): Ein neues Verfahren der Schlämmanalyse für die Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung. – *Mit. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.*, **38**, 115-118.
- MULCAHEY, L. J. und TAYLOR, L. T. (1992): Collection efficiency of solid surface and sorbent traps in supercritical fluid extraction with modified carbon dioxide. *Anal. Chem.*, **64**, 2352-2358.
- MURUGAVERL, B.; GHARAIBEH, A. und VOORHEES, K. J. (1993): Mixed adsorbent for cleanup during supercritical fluid extraction of three carbamate in tissues. *J. Chromatogr., A*, **657**, 223-226.
- NEMOTO, S.; SASAKI, K.; TOYODA, M. und SAITO, Y. (1997): Effect of extraction conditions and modifiers on the supercritical fluid extraction of 88 pesticides. *J. Chromatogr. Sci.*, **35**, 467-477.
- OECD (1981): Guideline for testing of chemicals. Inherent biodegradability in soil. **304A**, 1-11.
- ONUSKA, F. I.; TERRY, K. A. und WILKINSON, R. J. (1993): The analysis of chlorinated dibenzofuranes in municipal fly ash: supercritical fluid extraction vs. soxhlet. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 407-412.

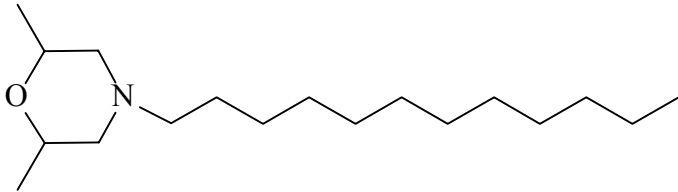
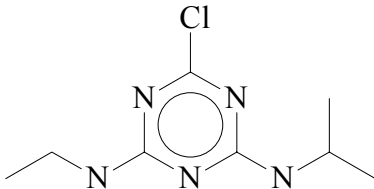
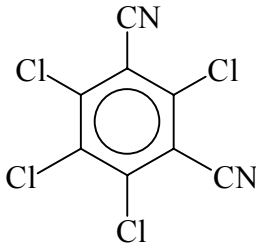
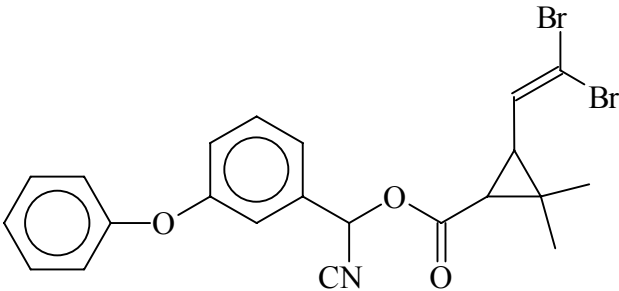
- PAQUET, A. und KHAN, S. U. (1995): Release of Covalently Bound Metabolites of Organophosphate Pesticides from Synthetic Dialkylphosphoseryl Peptides by Supercritical Fluid Extraction. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 843-848.
- PESTEMER, W. und NORDMEYER, H. (1990): Modelluntersuchungen mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln im Bodenprofil im Hinblick auf die Beurteilung einer Grundwasserbelastung. *Mitt. a. d. Biol. Bundesanst.*, **Heft 259**.
- PESTEMER, W. und BUNTE, D. (1989): Herbiziddynamik im Boden. Sonderforschungsbereich 179: Wasser- und Stoffdynamik in Agrar-Ökosystemen, *Forschungsbericht 1986-1989*. TU Braunschweig, 223-240.
- PFLANZENSCHUTZMITTEL-ANWENDUNGSVERORDNUNG (1991): Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung, vom 27 Juli 1988, *BGBI I*, 1196), zuletzt geändert durch die 1. Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutzanwendungsverordnung vom 22. März 1991, *BGBI I*, 796.
- PFLSCHG (1998): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz), Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 1998; *BGBI. I*, 971.
- PLATE, D. und GIERSBERG, R. (1996): Erfahrungen mit der überkritischen Fluidextraktion (SFE) von PAK aus Bodenproben. *GIT Fachz. Lab.*, **40**, 38-42.
- RÜCKERT, M. (1997): Abbau und Ausbreitung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Boden. *Dissertation*, TU Braunschweig.
- SCHINKEL, K.; NOLTING, H.-G. und LUNDEHN, J.-R. (1986): Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung und Metabolismus -. *Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV*, 4-1.
- SCHMIDT, H.-H. (1998): Die Wirkstoffmeldungen nach § 19 des Pflanzenschutzgesetzes. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, **50** (4), 88-98.
- SCHMIDT, H.-H. (1999): Ergebnisse der Wirkstoffmeldungen für Pflanzenschutzmittel nach § 19 des Pflanzenschutzgesetzes für die Jahre 1996 und 1997 im Vergleich zum Jahre 1995. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, **51** (6), 137-145.
- SEIDEL, V. und LINDNER, W. (1995): Evaluation of a supercritical fluid extraction method for hexachlorobenzene from artificially spiked and naturally contaminated oil seeds and soil samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **59**, 1-13.
- SINGH, K.; KHAN, S. U.; AKTHAR, M. H.; KACEV, S. und WHITE, N. D. G (1993): Nature and bioavailability of nonextractable (bound) residues in stored wheat treated with clorpyrphos-methyl. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 2421-2425.

- SKOPEC, Z. V.; CLARK, R.; HARVEY, P. M. A. und WELLS, R. J. (1993): Analysis of organophosphorus pesticides in rice by supercritical fluid extraction and quantitation. *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 445-449.
- SNYDER, J. L.; GROB, R. L.; MCNALLY, M. E. und OOSTDYK, T. S. (1992): Comparison of supercritical fluid extraction with classical sonication and soxhlet extractions for selected pesticides. *Anal. Chem.*, **64**, 1940-1946.
- SNYDER, J.; GROB, R. L.; MACNALLY, M. E. und OOSTDYK, T. S. (1993): The effect of instrumental parameters and soil matrix on the recovery of organochlorine and organophosphate pesticides from soils using supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 183-191.
- SPECHT, W. und TILLKES, M. (1985): Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie (5. Mitteilung). *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322**, 443-455.
- SPECHT, W.; PELZ, S. und GILSBACH, W. (1995): Gas chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography. 6. Communication: Replacement of dichloromethane by ethyl acetate/cyclohexane in liquid-liquid partition and simplified conditions for extraction and liquid-liquid partition. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 183-190.
- STEINBACH, A. C (1999): Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in der Luft und in verschiedenen Erntegütern nach Anwendungen im Freiland, in Gewächshäusern und in Innenräumen - Untersuchungen zur Verflüchtigung sowie zur inhalativen und dermalen Exposition. *Dissertation*, TU Braunschweig.
- STEINWANDTER, H. (1985): Universal 5-min on-line method for extracting and isolating pesticide residues and industrial chemicals. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322**, 752-754.
- STEINWANDTER, H. (1989): Contributions to the on-line method for the extraction and isolation of pesticide residue and environmental chemicals. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **335**, 475-477.
- STEINWANDTER, H. (1992a): Contributions to the ethyl acetate application in residue analysis. I. Micro method for extracting atrazine residues from soil samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **343**, 604-606.
- STEINWANDTER, H. (1992b): Contributions to the ethyl acetate application in residue analysis. II. Micro on-line method for extracting organophosphorus pesticides from fruits, vegetables and feedstuff. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **343**, 887-889.

- STOCKMAIER, M. (1996): Untersuchungen zum Verhalten der Morpholinfungizide Aldimorph und Fenpropimorph im Boden unter besonderer Berücksichtigung korrespondierender Metabolite. *Dissertation*, TU Braunschweig.
- TAYLOR, L. T. (1995): Strategies for analytical SFE. *Anal. Chem.*, **67**, 368A-70A.
- TVO (1986): Verordnung über das Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TVO) vom 22. Mai 1986, *BGBI. I*, 760.
- VAN BAVEL, B.; JAEREMO, M.; KARLSSON, L. und LINDSTROEM, G. (1996): Development of a Solid Phase Carbon Trap for Simultaneous Determination of PCDDs, PCDFs, PCBs, and Pesticides in Environmental Samples Using SFE-LC. *Anal. Chem.*, **68**, 1279-1283.
- VAN DER VELDE, E. G.; DE HAAN, W. und LIEM, A. K. D. (1992): Supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and pesticides from soil. Comparison with other extraction methods. *J. Chromatogr.*, **626**, 135-143.
- VAN DER VELDE, E. G.; DIETVORST, M.; SWART, C. P.; RAMLAL, M. R. und KOOTSTRA, P. R. (1994a): Optimization of supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from real soil samples. *J. Chromatogr., A*, **683**, 167-174.
- VAN DER VELDE, E. G.; RAMLAL, M. R.; VAN BEUZekom, A. C. und HOOGERBRUGGE, R. (1994b): Effects of parameters on supercritical fluid extraction of triazines from soil by use of multiple linear regression. *J. Chromatogr., A*, **683**, 125-139.
- VAN DER WAALS, J.D (1881): Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustands, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Kap. 8.
- WEAST, R.C. (1974): Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed. Chemical Rubber Company, Cleveland, OH.
- WENCLAWIAK, B. (EDITOR) (1992): Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography. ISBN 3-540-55420-3, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- WUCHNER, K.; GHIJSEN, R. T.; BRINKMAN, U. A. T.; GROB, R. und MATHIEU, J. (1993): Extraction of organophosphorus pesticides from soil by off-line supercritical fluid extraction. *Analyst*, **118**, 11-16.

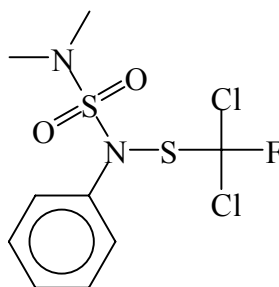
8 Anhang

Tabelle 8.1: PSM-Wirkstoffe: Formel, Trivialname, IUPAC Name, Molekulargewicht

ADM Aldimorph: $C_{18}H_{37}NO$ 283,5 g/mol	 <p>4-N-Dodecyl-<i>cis/trans</i>-2,6-dimethylmorpholin</p>
ATZ Atrazin: $C_8H_{14}ClN_5$ 215,7 g/mol	 <p>2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin</p>
CTN Chlorthalonil: $C_8Cl_4N_2$ 265,9 g/mol	 <p>Tetrachlorisophthalonitril</p>
DEL Deltamethrin: $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ 505,2 g/mol	 <p>(S)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat</p>

DFA**Dichlofluamid:** $C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$

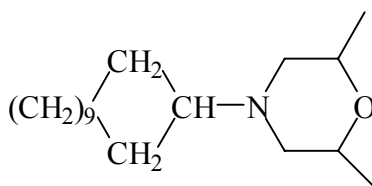
333.2 g/mol



N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-sulfamid

DDM**Dodemorph:** $C_{18}H_{35}NO$

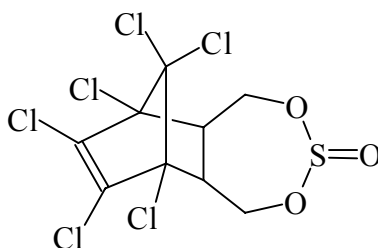
282.5 g/mol



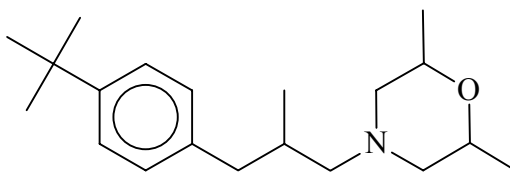
4-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin

ENS **α -Endosulfan:** $C_9H_6Cl_6O_3S$

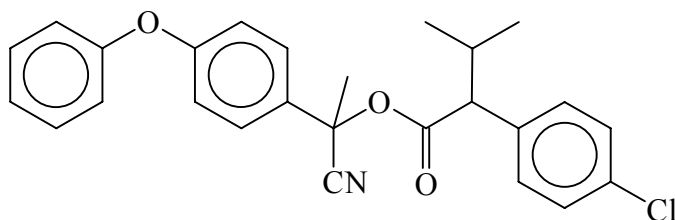
406,9 g/mol

6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro
-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxid**FPM****Fenpropimorph:** $C_{20}H_{33}NO$

303.5 g/mol

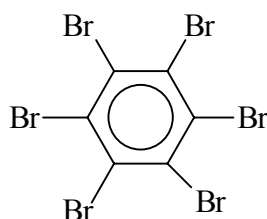
(±) *cis*-4-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholin**FEN****Fenvalerat:** $C_{25}H_{22}ClNO_3$

419.9 g/mol

(RS)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl-(RS)-2-(4-chlorophenyl)-3-methylbutyrat

HBB**Hexabrombenzol:** C_6Br_6

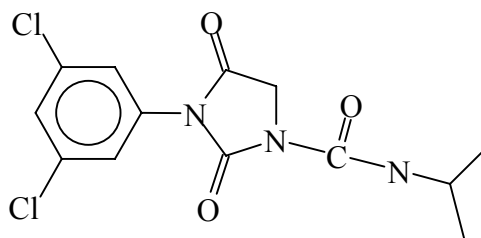
551.5 g/mol



1,2,3,4,5,6-Hexabrombenzol

IPD**Iprodion:** $C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$

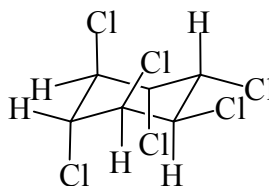
330.2 g/mol



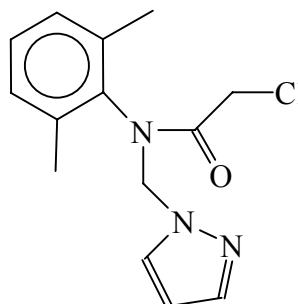
3-(3,5-Dichlorphenyl)-N-isopropyl-2,4-dioxoimidazolin-1-carboxamid

LIN**Lindan:** $C_6H_6Cl_6$

290.9 g/mol

 γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan**MTC****Metazachlor:** $C_{14}H_{16}ClN_3O$

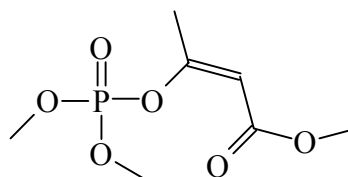
277.8 g/mol

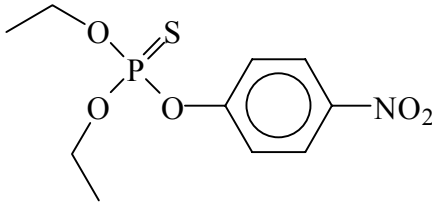
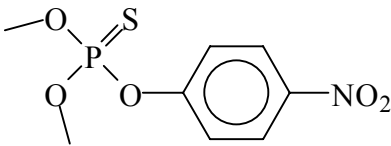
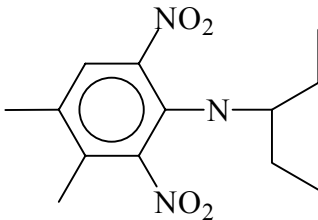
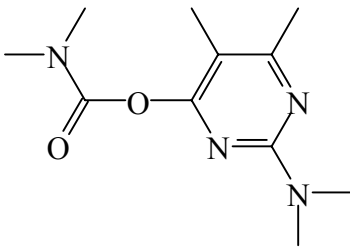
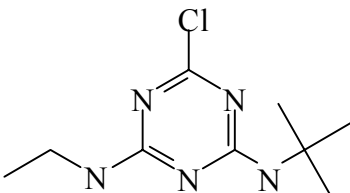


2-Chlor-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-2',6'-oxylidid

MEV**Mevinphos:** $C_7H_{13}O_6P$

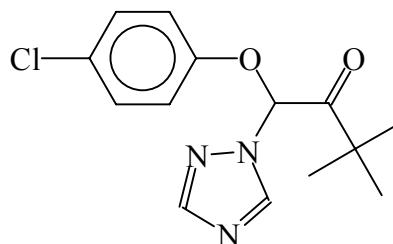
224.2 g/mol

O-2-Methoxycarbonyl-1-methylvinyl-O,O-dimethylphosphat
(Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren)

<p>PTE Parathion: $C_{10}H_{14}NO_5PS$ 291.3 g/mol</p>	 O,O-Diethyl-O-4-nitrophenylthiophosphat
<p>PTM Parathion-methyl: $C_8H_{10}NO_5PS$ 263.2 g/mol</p>	 O,O-Dimethyl-O-4-nitrophenylthiophosphat
<p>PEN Pendimethalin: $C_{13}H_{19}N_3O_4$ 281.3 g/mol</p>	 N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin
<p>PIR Pirimicarb: $C_{11}H_{18}N_4O_2$ 238.3 g/mol</p>	 2-Dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbamate
<p>TBZ Terbuthylazin: $C_9H_{16}ClN_5$ 229.7 g/mol</p>	 4-(Ethylamino)-2-tert.butylamino-6-chlor-1,3,5-triazin

TDM**Triadimefon:** $C_{14}H_{16}ClN_3O_2$

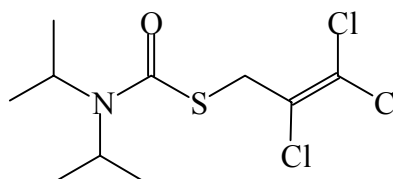
293.8 g/mol



1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on

TRI**Triallat:** $C_{10}H_{16}Cl_3NOS$

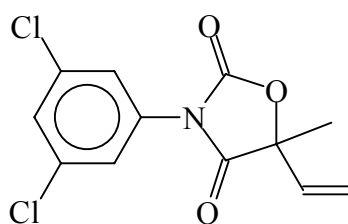
304.7 g/mol



S-2,3,3-Trichlor-allyl-N,N-diiso-propylthiocarbat

VIN**Vinclozolin:** $C_{12}H_9Cl_2NO$

286.1 g/mol



R,S-3-(3,5-Dichlor-phenyl)-5-methyl-5-vinyl-1,3-oxazolidin-2-4-dion

Tabelle 8.2: Extraktionsparameter für den Superkritischen Flüssigkeitsextraktor HP 7680 T

Methode	Dichte [g/mL]	Druck [10 ⁷ Pa]	Temp. [°C]	CO ₂ -Fluß [mL/min]	Modifizier (MeOH) [%]	statische Extraktion [min]	dynamische Extraktion [min]	Nozzle Temp. ⁵⁾ [°C]	Trap Temp. [°C]	Trap Material	Elution 1	Elution 2
B01 ¹⁾ ²⁾	0,70	1,87	60	2,0	0,0	2	10	50	50	ODS	Hexan	Hexan
	0,90	2,81	40	2,0	0,0	2	10	50	50	ODS	Hexan	Hexan
B02	0,70	1,87	60	1,0	0,0	2	10	50	50	ODS	Hexan	Hexan
	0,90	2,81	40	1,0	0,0	2	10	50	50	ODS	Hexan	Hexan
B03	0,87	3,61	60	2,0	0,0	5	20	50	50	ODS	Hexan	Hexan
	0,88	3,80	60	2,0	0,0	2	10	50	50	ODS	Hexan	Hexan
B05	0,87	3,61	60	2,0	5,0	6	18	66	66	ODS	Hexan	Hexan
	0,88	3,80	60	2,0	5,0	2	10	66	66	ODS	Hexan	Hexan
B06	0,87	3,61	60	2,0	8,0	6	18	66	66	ODS	Hexan	Hexan
	0,88	3,80	60	2,0	8,0	2	10	66	66	ODS	Hexan	Hexan
B07	0,87	3,61	60	2,0	2,0	6	18	66	66	ODS	Hexan	Hexan
	0,88	3,80	60	2,0	2,0	2	10	66	66	ODS	Hexan	Hexan
B08	0,87	3,61	60	2,0	5,0	6	18	66	66	ODS	Hexan	
	0,88	3,80	60	2,0	5,0	2	10	66	66	ODS	Hexan	
B20	0,88	3,80	60	2,0	8,0	12	30	66	66	ODS	Hexan	
	0,88	3,80	60	2,0	8,0	2	10	66	66	ODS	Hexan	
B27	0,95	3,83	40	2,0	8,0	15	50	66	66	ODS	Hexan	
	0,95	3,83	40	2,0	8,0	10	30	66	66	ODS	Hexan	

Tabelle 8.2: Extraktionsparameter für den Superkritischen Flüssigkeitsextraktor HP 7680 T (Fortsetzung)

Methode	Dichte [g/mL]	Druck [10 ⁷ Pa]	Temp. [°C]	CO ₂ -Fluß [mL/min]	Modifizier (MeOH) [%]	statische Extraktion [min]	dynamische Extraktion [min]	Nozzle Temp. ⁵⁾ [°C]	Trap Temp. [°C]	Trap Material	Elution 1	Elution 2
B28	0,88	3,80	60	2,0	8,0	12	30	66	66	ODS	Hexan	
	0,88	3,80	60	2,0	8,0	12	30	66	66	ODS	Hexan	
	0,88	3,80	60	2,0	8,0	12	30	66	66	ODS	Hexan	
B29	0,88	3,80	80	2,0	5,0	15	50	66	66	ODS	Hexan	
	0,88	3,80	80	2,0	5,0	10	30	66	66	ODS	Hexan	
B30	0,74	3,79	100	2,0	5,0	15	50	66	66	ODS	Hexan	
	0,74	3,79	100	2,0	5,0	10	30	66	66	ODS	Hexan	
B39	0,88	3,80	60	2,0	5,0 ⁶⁾	12	30	66	66	ODS	Hexan	Hexan
B48	0,88	3,80	60	2,0	5,0	10	30	66	66	versch. ³⁾	versch. ⁴⁾	versch. ⁴⁾
	0,88	3,80	60	2,0	5,0	2	10	66	66	versch. ³⁾	versch. ⁴⁾	versch. ⁴⁾
B _{End}	0,88	3,80	60	2,0	5,0	10	30	66	66	DIOL	EA	
	0,88	3,80	60	2,0	5,0	2	10	66	66	DIOL	EA	
B50	0,88	3,80	60	2,0	5,0	10	60	66	66	DIOL	EA	EA
	0,88	3,80	60	2,0	5,0	2	10	66	66	DIOL	EA	EA
B51	0,88	3,80	60	2,0	5,0	10	30	66	66	DIOL	EA	EA
Khan	0,30	1,58	120	1,0	30,0	5	0	66	66	ODS	Hexan	Hexan
	0,65	3,54	120	1,0	30,0	0	90	66	66	ODS	Hexan	Hexan

1), 2) Extraktionsschritte 1 und 2

3) ODS, CN, SK, DIOL oder Tenax

4) Hexan, EA, Aceton oder Methanol

5) während der Extraktion

6) Modifizier: Aceton, Methanol oder Hexan

Tabelle 8.3: Exemplarische Einzelergebnisse der Zusatzversuche aus dem Trap- und Elutionsmitteltest (NPD-detektierbare Substanzen)

Probe	Fenpro- pimorph	Pirimicarb	Parathion- methyl	Parathion	Trap/ Eluent
223-1.1	2784	234	4305	4538	ODS/ Hexan
223-1.2	290	218	n.n.	n.n.	
223-2.1	793	593	n.n.	n.n.	
223-2.2	176	425	n.n.	n.n.	
223 [pg/ μ L]	4042	1471	4305	4538	
223 [%]	101	37	108	113	
332-1.1	372	3642	4383	4434	CN/ Hexan
332-1.2	641	n.n.	n.n.	n.n.	
332-2.1	2337	n.n.	n.n.	n.n.	
332-2.2	1111	n.n.	n.n.	n.n.	
332 [pg/ μ L]	4461	3642	4383	4434	
332 [%]	112	91	110	111	
340-1.1	n.n.	4108	4573	4505	CN/ Ethylacetat
340-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
340-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
340-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
340 [pg/ μ L]	0	4108	4573	4505	
340 [%]	0	103	114	113	
347-1.1	142	3407	3715	3726	CN/ Aceton
347-1.2	92	n.n.	n.n.	n.n.	
347-2.1	113	162	n.n.	n.n.	
347-2.2	132	n.n.	n.n.	n.n.	
347 [pg/ μ L]	480	3570	3715	3726	
347 [%]	12	89	93	93	
356-1.1	n.n.	3618	3801	3916	CN/ Methanol
356-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
356-2.1	1442	178	n.n.	n.n.	
356-2.2	737	n.n.	n.n.	n.n.	
356 [pg/ μ L]	2179	3796	3801	3916	
356 [%]	54	95	95	98	
244-1.1	3526	2997	2850	3734	SK/ Ethylacetat
244-1.2	n.n.	52	n.n.	91	
244-2.1	n.n.	200	n.n.	n.n.	
244-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
244 [pg/ μ L]	3526	3249	2850	3824	
244 [%]	88	81	71	96	

Tabelle 8.3: Exemplarische Einzelergebnisse der Zusatzversuche aus dem Trap- und Elutionsmitteltest (NPD-detektierbare Substanzen) (Fortsetzung)

Probe	Fenpro- pimorph	Pirimicarb	Parathion- methyl	Parathion	Trap/ Eluent
268-1.1	4161	329	762	2305	DIOL/ Hexan
268-1.2	n.n.	3533	3217	1944	
268-2.1	n.n.	103	n.n.	n.n.	
268-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
268 [pg/ μ L]	4161	3964	3979	4249	
268 [%]	104	99	99	106	
274-1.1	4267	3887	4085	4255	DIOL/ Ethylacetat
274-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
274-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
274-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
274 [pg/ μ L]	4267	3887	4085	4255	
274 [%]	107	97	102	106	
324-1.1	2163	2144	1801	1837	Tenax/ Methanol
324-1.2	1062	949	1447	132	
324-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
324-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
324 [pg/ μ L]	3224	3092	3248	1969	
324 [%]	81	77	81	49	

Tabelle 8.4: Exemplarische Einzelergebnisse der Zusatzversuche aus dem Trap- und Elutionsmitteltest (ECD-detektierbare Substanzen)

Probe	Lindan	Triallat	Para- thion	Fenva- lerat	Delta- methrin	Trap/ Eluent
392-1.1	n.a.	3943	3722	3890	3691	ODS/ Hexan
392-1.2	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
392-2.1	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
392-2.2	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
392 [pg/ μ L]	n.a.	3943	3722	3890	3691	
392 [%]	n.a.	99	93	97	92	
367-1.1	n.a.	3805	3973	3827	3427	ODS/ Ethylacetat
367-1.2	n.a.	n.n.	n.n.	205	180	
367-2.1	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
367-2.2	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
367 [pg/ μ L]	n.a.	3805	3973	4032	3607	
367 [%]	n.a.	95	99	101	90	
337-1.1	4846	4679	3740	3572	2639	CN/ Hexan
337-1.2	n.n.	n.n.	919	698	1581	
337-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
337-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
337 [pg/ μ L]	4846	4679	4660	4271	4220	
337 [%]	121	117	116	107	105	
343-1.1	5046	4278	4547	3938	3756	CN/ Ethylacetat
343-1.2	n.n.	n.n.	919	698	1581	
343-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
343-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
343 [pg/ μ L]	5046	4278	5466	4636	5337	
343 [%]	126	107	137	116	133	
239-1.1	554	728	4144	3902	3752	SK/ Hexan
239-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
239-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
239-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
239 [pg/ μ L]	554	728	4144	3902	3752	
239 [%]	14	18	104	98	94	
246-1.1	390	618	3741	3163	3152	SK/ Ethylacetat
246-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
246-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
246-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
246 [pg/ μ L]	390	618	3741	3163	3152	
246 [%]	10	15	94	79	79	

Tabelle 8.4: Exemplarische Einzelergebnisse der Zusatzversuche aus dem Trap- und Elutionsmitteltest (ECD-detektierbare Substanzen) (Fortsetzung)

Probe	Lindan	Triallat	Para- thion	Fenva- lerat	Delta- methrin	Trap/ Eluent
256-1.1	652	930	3767	3659	3482	SK/ Aceton
256-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
256-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
256-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
256 [pg/μL]	652	930	3767	3659	3482	
256 [%]	16	23	94	91	87	
263-1.1	761	1345	3898	1227	628	SK/ Methanol
263-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
263-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
263-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
263 [pg/μL]	761	1345	3898	1227	628	
263 [%]	19	34	97	31	16	
272-1.1	4099	4301	3210	1363	1017	DIOL/ Hexan
272-1.2	n.n.	n.n.	1107	1696	1712	
272-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
272-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
272 [pg/μL]	4099	4301	4317	3060	2729	
272 [%]	102	108	108	76	68	
278-1.1	4605	4093	4304	4045	3496	DIOL/ Ethylacetat
278-1.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	111	
278-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	108	
278-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
278 [pg/μL]	4605	4093	4304	4045	3715	
278 [%]	115	102	108	101	93	
328-1.1	1939	1261	1291	603	n.n.	Tenax/ Methanol
328-1.2	n.n.	609	879	n.n.	n.n.	
328-2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
328-2.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
328 [pg/μL]	1939	1871	2169	603	0	
328 [%]	48	47	54	15	0	

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Andrea Koinecke
Geburtsdatum: 15. August 1967
Geburtsort: Peine
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1973 - 1977: Wallschule Peine
1977 - 1986: Ratsgymnasium Peine
3. Juni 1986: Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Studium:

10/1986 - 12/1992: Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig
1. Dezember 1992: Diplom in Chemie
Diplomarbeit: Ersatz von Dichlormethan als vielseitig verwendetes Lösungsmittel in Methoden der Rückstandsanalytik

Tätigkeiten:

10/1992 – 12/1993: Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig
1/1994 – 1/95: Durchführung des Kooperationsprojektes des Institutes für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig mit Hewlett Packard-Analytik. Thema: Eignungsprüfung der Superkritischen Flüssigkeitschromatographie (SFC) für die Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln unter besonderer Berücksichtigung der Metabolitenanalytik
2/1995 – 6/1997: Experimentelle Doktorarbeit „Einsatzmöglichkeiten der Superkritischen Flüssigkeitsextraktion in der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln in Böden“ am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig
seit 7/1997: Wissenschaftliche Angestellte an der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft - Fachgruppe Chemische Mittelprüfung -